

GOVP1200106910

631.34
L 273 L

과제번호 : NN-9907

최 종
연구보고서

농 립 기 술 개 발 사 업

내오염 특성을 갖는 농업용 필름 개발

Development of Agricultural Film
Having Soil-Repellent Properties

한 국 화 학 연 구 소

농 립 부



제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “내오염 특성을 갖는 농업용 필름개발”과제의 최종보고서로 제출합니다.

2000. 12. 10.

주관연구기관명 : 한국화학연구소

총괄연구책임자 : 이 수 복

책임 연구원 : 박 인 준

선임 연구원 : 김 동 권

선임 연구원 : 김 정 훈

선임 연구원 : 최 영 국

연구 원 : 이 광 원

연구 원 : 이 지 은

요 약 문

I. 제 목

내오염 특성을 갖는 농업용 필름 개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

가. 연구개발의 목적

최근의 농작물 재배기술은 과거와 같이 계절의 영향을 받지 않고 연중 출하되는 형태를 보이는 하우스 영농기술이 주가 되고 있다. 이러한 영농기술은 점차 전통적인 농업기술을 배제하고 농어민의 하우스 시설재배 영농기술을 이용한 다양한 특수 농작물재배로 인한 생산성 향상과 소득증대로 발전하고 있다. 그러나 비닐하우스 필름의 사용환경은 대부분 분진이 많은 농촌에서 사용하고, 비닐하우스의 사용 특성상 장기간 노천에 노출되어 외표면이 오염되기 쉽다. 이러한 외표면의 오염은 작물의 생장에 반드시 필요한 태양광선의 투과율을 저하시켜 배양작물의 생육에 영향을 준다. 따라서 비닐하우스 외표면의 양호한 방오성의 확보는 작물생장에 꼭 필요한 광선투과율을 유지시켜 탄소동화작용을 활발하게 한다. 또한 농업용 비닐하우스 필름은 사용시 내면과 외부 공기의 온도차 때문에 응축수가 생성되어 필름의 내표면에 부착되게 되는데, 이러한 응축수의 발생은 필름을 통해 투과되는 태양광을 산란시켜 광선투과율을 하락시킬 뿐만 아니라, 작물의 잎면으로 낙하한 수적에 의해 병해를 발생시킨다. 최근의 비닐하우스는 연중 계절에 관계없이 사용되고 있기 때문에 오염에 의한 잦은 비닐하우스 필름의 교체는 많은 인력손실과 폐비닐의 발생량을 증가시켜 환경오염을 유발한다.

본 연구에서는 염화비닐 필름의 표면특성개질을 통한 외표면과 내표면의 표면에너지를 낮추어서 외표면은 방오성을 나타내고, 내표면은 수적생성의 원인이 되는 수증기를 흡수하여 구름성을 제거함으로써 지속적으로 결로현상을 방지하는 농업용 필름을 개발하고자 한다. 농업용 필름의 방오성과 구름성을 방지하기 위해서는 표면에너지의 조절이 필수적이며 고분자중에 과불화탄소기를 갖는 올리고머 형태의 공중합체

가 사용된다. 따라서 본 연구에서는 비닐수지와외의 상용성 및 표면배치성이 우수하고 표면개질효과가 뛰어난 불소계 공중합체들을 이용하여 농업용 필름의 내오염성과 구름성 문제를 해결하고자 하였다.

나. 연구개발의 중요성

상기와 같이 시설재배 영농기술은 농업용 비닐하우스를 설치한 후 필름의 교체없이 다음해까지 사용하는 경우가 빈번하기 때문에 외표면의 내오염성과 내표면의 방무지속성이 더욱 더 요구되고 있다. 또한 기존에 사용되고 있는 필름생산공정은 기본적인 기계적 물성을 부여하기 위한 1차적인 염화비닐 필름의 성형공정과, 방무성과 내오염성등 표면특성을 부여하기 위한 추가의 복잡한 공정들을 거친 후 완성된다. 이러한 농업용 비닐하우스 필름의 특성인 외표면의 내오염성과 내표면의 방무지속성을 갖는 필름의 개발과 공정의 단축으로 하우스 시설재배를 통한 농어민의 소득증대를 해결하는 중요한 문제이다. 따라서 본 연구에서는 과불소 화합물들의 특성인 뛰어난 표면배향성과 극히 낮은 표면에너지를 이용하여 약 100 ppm 정도의 소량으로도 성형조건에 따라 우수한 표면개질 효과를 보이는 농업용 비닐하우스를 개발하고자 하였다.

본 연구의 농업용 필름이 개발될 경우 기존의 농업용 필름에서 나타내는 노천에서 장기간 노출에 따른 분진에 의한 오염문제와 하우스 내면과 외부 공기의 온도차에 따른 내표면의 수적발생문제가 동시에 해결될 수 있다. 또한 제안된 농업용 필름의 생산기술은 단 한번의 성형만으로 최종제품을 생산할 수 있어 생산가격을 낮출 수 있어 영농비용을 절감시킬 수 있을 뿐만 아니라 내오염성이 증진되어 필름의 수명연장을 통한 노동력을 크게 줄일 수 있다. 이와 같이 방오성능이 우수한 농업용 필름의 개발은 급증하는 농업용 폐필름에 의한 환경문제를 대폭 감소시킬 수 있는 기술이다. 따라서 농업용 필름의 표면개질기술은 기존의 농업용 필름의 사용기간을 대폭 연장시킬 수 있고, 외 표면의 오염에 의한 태양광선의 투과율 저하문제를 해결하여 잦은 필름의 교체로 인한 생산비 증가문제 및 심각한 폐비닐의 발생으로 인한 환경오염문제도 동시에 해결할 수 있는 기술이다.

III. 연구개발 내용 및 범위

본 연구에서 수행한 연도별 연구개발 내용과 범위는 다음과 같다.

(단위 : 천원)

구 분	연구개발목표	연구개발내용 및 범위
1차년도 (1996)	랜덤공중합체 합성, 비닐수지와 혼합 및 표면특성 평가	<ul style="list-style-type: none"> ● 랜덤공중합체 합성 표면에너지 20 dyn/cm 이하 ● 랜덤 공중합체의 표면특성평가 ● 비닐수지와 혼합의 성형성 검토 ● 제조된 필름의 표면특성조사
2차년도 (1997)	FA/SiMA 공중합체 합성, 비닐수지와 혼합 및 표면특성 평가	<ul style="list-style-type: none"> ● 공중합체 합성 및 표면특성 분석평가 ● 비닐수지와 혼합의 성형성 검토 ● 제조된 필름의 표면특성 및 내오염성능 분석평가
3차년도 (1998)	올리고머형 방무성/내오염성 첨가제 개발 및 성능평가	<ul style="list-style-type: none"> ● 올리고머 합성 및 표면특성조사 ● 비닐수지와 혼합의 성형성 검토 ● 제조된 필름의 표면특성 조사 ● 방무성 및 내오염 성능분석 및 평가
4차년도 (1999)	블록 공중합체의 합성 및 내오염성 표면특성 평가	<ul style="list-style-type: none"> ● 블록 공중합체의 합성 ● 비닐수지와 혼합의 성형성 검토 ● 공중합조성물 합성 최적화 ● 표면특성 및 내오염성 평가 내오염성 평가
5차년도 (2000)	내오염성이 우수한 최적의 공중합 조성물 개발 및 현장 성능평가	<ul style="list-style-type: none"> ● 최적 공중합체 선정 ● 성능개량 실험: 문제점 보완 및 개선 ● 실험실 규모의 합성기술 개발완료 ● 표면특성 및 성능 평가

IV. 연구개발결과 및 활용에 대한 건의

가. 주요 연구개발결과

본 연구에서는 표면개지특성이 우수한 불소계 공중합체들을 이용하여 기존 농업용 필름의 내오염성 문제와 구름성 문제를 동시에 해결할 수 있는 첨가제를 개발하였다. 이 첨가제는 과불화탄소기를 갖기 때문에 표면에너지가 다른 어떠한 유기화합물 보다 낮은 값인 약 10~15 dyne/cm의 표면에너지(기존 농업용 필름의 표면에너지 39~40 dyne/cm)를 나타낸다. 그리고 타 수지와와의 성형시 상용성이 좋고 첨가제의 표면이행성이 우수하여 농업용 필름의 표면개질효과가 뛰어나 내오염성인 방오성과 구름성 문제를 동시에 해결할 수 있다. 또한 개발된 첨가제를 사용할 경우 기존의 농업용 필름 제조공정에 비해 단축된 공정을 갖기 때문에 필름의 생산 단가하락이 기대된다. 그리고 농업용 필름의 장기 사용에 따른 인건비 절약과 하우스 시설재배의 생산성 증대로 경제성 있는 농산물생산이 가능할 것으로 예상된다. 또한 농업용 하우스필름의 장기 사용에 따른 폐필름의 발생량이 대폭 감소되어 농어촌의 환경문제의 해결에도 기여할 수 있다.

나. 활용에 대한 건의

개발된 불소계 첨가제를 기존 농업용 필름에 사용할 경우 농업용 필름의 외표면의 내오염성과 내표면의 방무성지속성 문제를 동시에 해결할 수 있다. 또한 개발된 첨가제는 농업용 필름 뿐 만 아니라 고분자의 정밀 압사출시 반드시 필요한 불소계 이형제, 금속 등의 내부식성 코팅제등 저에너지 표면개질제 제조 및 타 비닐 성형품의 방오성 표면개질에도 광범위하게 활용될 수 있다. 따라서 본 연구에 의해 개발된 농업용 필름제품은 필름 제조회사 및 영농회사 등과 공동으로 현장검증 단계를 거쳐 상업화 공정이 적극 추진되어야 한다. 또한 본 제품의 국내생산으로 농어촌의 소득증대에 활용되기를 기대하고 지속적인 연구와 용도개발이 이루어진다면 대량생산을 통한 수출품목으로 발전될 수 있을 것이다.

목 차

제 1 장 서 론.....	9
제 1 절 연구의 배경 및 목적.....	9
제 2 절 문헌고찰	15
제 2 장 실 험	17
제 1 절 합성시약	17
제 2 절 합성실험	19
1. 랜덤공중합체의 합성	19
2. 블록공중합체의 합성	22
3. 그래프트공중합체의 합성	27
제 3 절 공중합체의 합성장치	30
제 3 장 표면분석	31
제 1 절 접촉각과 표면자유에너지	31
제 2 절 시편제작	36
제 3 절 접촉각 측정	40
제 4 장 공중합체의 분석.....	46
제 1 절 반응물의 GC분석	46
제 2 절 반응물의 GPC분석	48
제 3 절 공중합체의 구조분석	50
제 4 절 공중합체의 상용성분석	51

제 5 절 공중합체의 XPS분석	52
제 5 장 실험결과 및 고찰	53
제 1 절 랜덤공중합체	53
1. 랜덤공중합체의 합성	53
2. 랜덤공중합체의 반응시간결정	54
3. 랜덤공중합체의 최적공단량체선정	55
4. 랜덤공중합체의 분자량과 고유표면자유에너지	57
5. 랜덤공중합체의 물성분석	60
6. 랜덤공중합체/PVC 혼합물의 물성분석	65
7. 랜덤공중합체의 표면자유에너지	69
8. 랜덤공중합체의 표면개질 효과	71
제 2 절 블록공중합체	73
1. 블록공중합체의 합성	73
2. 블록공중합체의 표면자유에너지	90
3. 블록공중합체/PVC 혼합물의 물성분석	92
4. 블록공중합체의 표면개질효과	95
제 3 절 그래프트공중합체	97
1. 그래프트공중합체의 합성	97
2. 그래프트공중합체/PVC 혼합물의 물성분석	111
3. 그래프트공중합체의 표면자유에너지	116
4. 그래프트공중합체의 표면개질효과	117

제4절 하우스필름의 표면개질효과	119
1. 하우스필름 외표면의 내오염성 효과	119
2. 하우스필름 내표면의 방무성효과	121
제 6 장 결 론	123
제 7 장 참고문헌	125
부 록(연구성과)	128

제 1 장 서 론

제1절 연구의 배경 및 목적

지금까지 농업용 비닐하우스의 피복재로는 염화비닐(PVC)계 수지필름, 폴리에틸렌(PE)계 수지필름, 에틸렌-초산비닐(EVA)계 수지필름, 폴리카보네이트(PC) 수지필름 및 PET 필름 등이 사용된다. 현재 국내의 경우 농업용 비닐하우스용 필름 각각의 사용비율은 대략 PVC필름 10%, PE필름 75%, EVA필름이 10% 및 기타 필름 5%가 사용되고 있다. 이러한 수지필름들중 연질계 염화비닐필름은 광투과율, 보온성, 기계적 강도, 내구성, 작업성, 경제성 등이 우수하여 농업용 필름으로서 널리 사용되고 있다. 그러나, 사용과정에 첨가된 가소제의 표면노출로 수분의 점착성을 증대시켜 오염에 의한 투명성 및 광선투과율의 저하를 초래하여 필름표면에서 수막형성의 원인이 되고 있다. 또한 상기의 수지필름들을 표면개질하지 않고 비닐하우스용 필름으로 직접 사용할 경우 밤과 낮 동안에 하우스 내표면의 온도와 외부 공기와의 온도차 때문에 하우스내부에 존재하는 수분이 필름의 내표면에 결로하여 응축수가 부착하게 된다. 결국 응축수로 인한 수적의 생성과 온도차에 의한 무발생은 필름을 통해 투과되는 태양광을 산란시켜 광선투과율을 하락시키고 작물의 잎면으로 낙하한 수적에 의해 농작물이 병해가 발생하는 원인이 되고 있다. 이러한 현상은 온도차가 심한 동절기에 많이 발생되는데 온실내의 공기는 외기에 비하여 기온이 높고 습도도 높아 가장 무가 발생하기 쉬운 환경이다. 밤과 낮 동안의 온도차이에 의한 비닐하우스 내부에서의 수적생성과 무발생의 메카니즘을 도식화하면 그림 1-1-1에 나타낸 바와 같다. 즉 낮(day-time) 동안에는 대기와 하우스 내부의 온도가 높아 하우스내부에 있는 수분이 응축되지 않지만, 온도차가 심한 야간(night-time) 동안에는 따뜻한 지표면에서 발생한 수증기가 저온의 외기와 접촉될 때 로점에 도달하여 결국 미소수적으로 하우스 내부의 공기 중에 부유하게 된다. 따라서 비닐하우스 내부에는 많은 무가 발생하여 동절기와 같이 온도차가 심할 경우 필름표면에서 수적의 생성으로 인한 농작물의 병해를 유발시킬 뿐만 아니라 조건에는 무의 생성으로 인한 광 투과율을 떨어뜨려 농작물

의 성장을 저해하는 요인이 되고 있다. 따라서 밤과 낮 동안의 온도차이에 의한 비닐 하우스 내부에서의 수적생성과 무 발생의 억제는 농작물의 숙성재배에 있어 매우 중요한 문제이다.

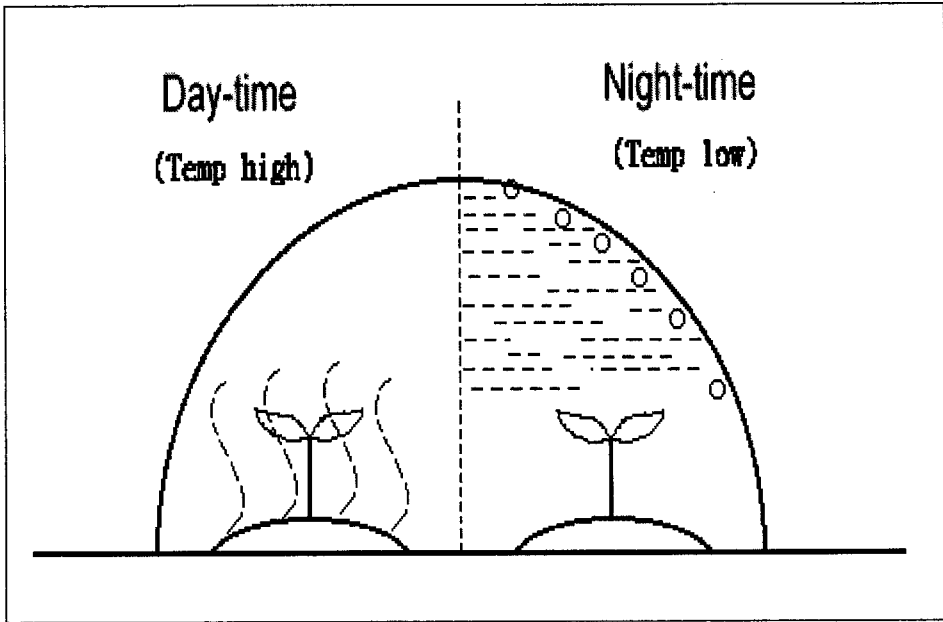


그림 1-1-1. 밤과 낮 동안 비닐하우스 내부의 방무메카니즘

또한 비닐하우스 필름의 내표면에서 방무제에 의해 형성된 수분과 응축수를 흡수·제거시킬 수 있는 친수성 표면을 만들어주기 위해서는 유적제의 첨가가 필요하다. 참고로 방무제 및 유적제의 첨가에 따른 방무메카니즘은 그림 1-1-2에 나타낸바와 같다. (1)의 경우는 피복필름의 경우로서 발생한 무가 소수성인 필름표면에서 결로하여 수적으로 낙하하여 온실내의 습도가 저하되고 공기의 대류가 일어나 무가 발생한다. 그리고 (2)의 경우는 (1)의 경우에 첨가제로 유적제가 첨가되어 필름표면이 친수성 표면으로 만들어져 일단 결로 부착한 수적은 유적제로 인하여 표면장력이 상승되어 필름표면으로 흘러 수막을 형성시키기 때문에 필름표면에서의 수증기의 발생이 일어나 무가 증가하는 현상을 보인다. 그러나 (3)의 경우는 유적제와 방무제를 동시에

첨가한 필름으로서 친수성 표면 위에 다시 표면배치성을 나타내는 소수성기들이 존재하기 때문에 일단 접촉된 수증기는 수적으로 만들어진 후 유적제에 흡수되어 순차적으로 하방으로 흐르게된다. 이와 같이 밀폐된 온실내의 수분에 의한 무의 발생을 억제 또는 저감시키기 위해서는 방무제와 유적제가 동시에 사용되어야 하고 소수성을 나타내는 방무제와 친수성을 나타내는 계면활성제를 병용하는 것이 중요하다.

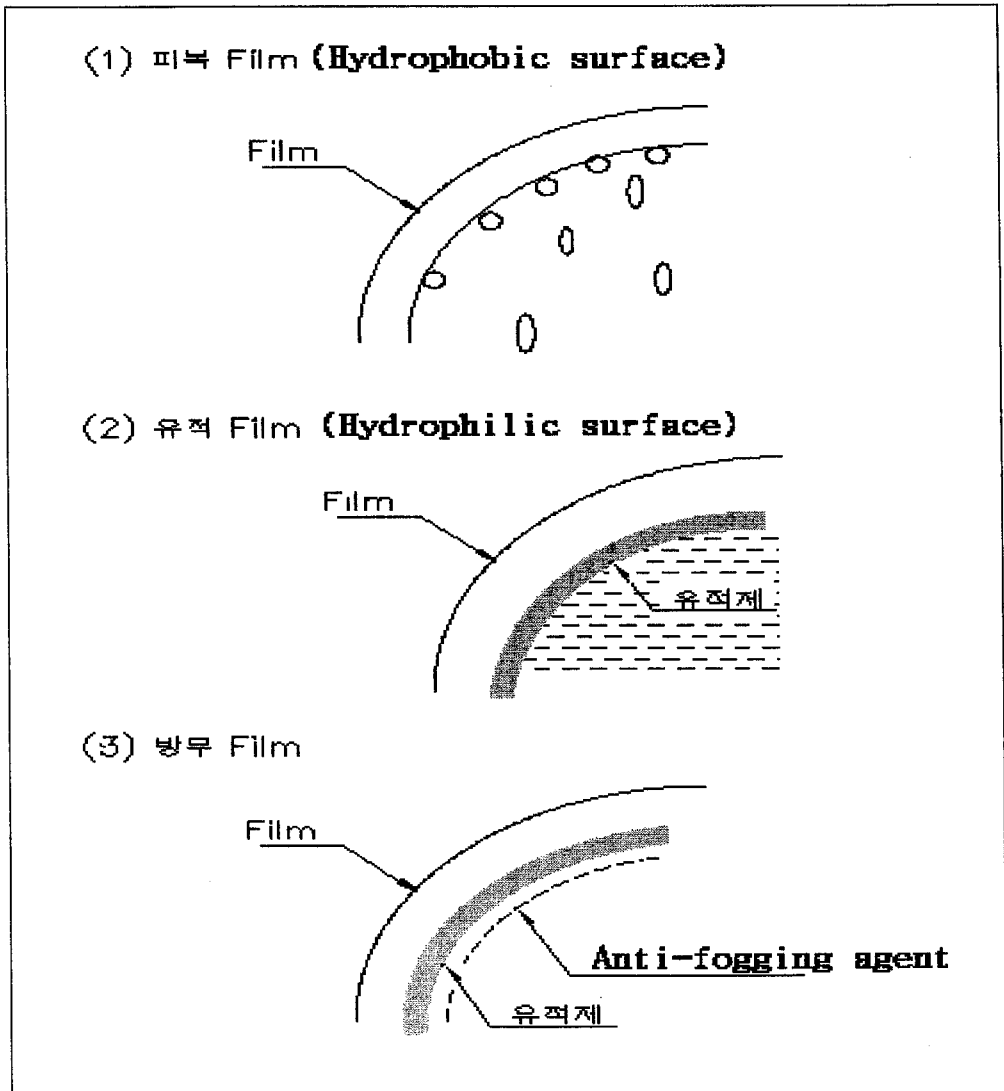


그림 1-1-2. PE필름의 방무메카니즘.

기존에 사용되고 있는 비닐하우스용 필름의 사용환경은 대부분 토양분진이 많은 농촌의 논·밭에서 사용되고 있으며, 비닐하우스의 사용 특성상 외표면이 장기간 노천에 노출되어 오염이 일어나기 쉽다. 이러한 외 표면의 오염은 작물의 생장에 반드시 필요한 태양광선의 투과율을 저하시켜 농작물의 성장을 저해하게 된다. 따라서 필름표면의 내오염성 증진을 통한 양호한 방오성(또는 방진성)의 확보와 내 표면의 수적생성을 방지하여 작물의 생장에 꼭 필요한 광선투과율을 유지시켜 탄소동화작용을 활발하게 할 수 있는 장기지속성의 방무성 필름의 개발이 중요하다. 또한 현재 농작물의 시설재배용으로 사용되고 있는 비닐하우스용 필름은 방무성이 미미하고 장기지속성이 짧기 때문에 광선투과율의 저하로 매년 하우스필름을 교체해야 되는 문제점을 갖고 있다.

상기와 같은 문제점들을 해결하기 위해서는 농업용 하우스필름에 첨가되는 불소계 또는 불소실리콘계 고분자첨가제의 개발이 중요하다. 이러한 첨가제의 사용을 통한 고분자필름의 표면물성 중 표면에너지의 조절은 젖음성(wettability)과 관련된 결로현상이나 점착 및 접착이 전제가 되는 각종 오염문제에 매우 중요한 역할을 한다. 현재 시설재배용 하우스용으로 사용되고 있는 PVC 염화비닐계 수지필름은 표면에너지가 39~40 dyne/cm을 보이고 있으며, PE 필름의 경우 30~32 dyne/cm의 높은 값을 갖기 때문에 결로현상을 유발하고 오염물이 쉽게 부착된다. 그 예로, 농업용 하우스 필름 내부에서 생성되는 수적의 표면에너지는 약 72.8 dyne/cm의 값을 갖기 때문에 수적과 필름은 구름이나 흐름이 곤란한 87°의 접촉각(contact angle)을 형성한다. 따라서 비닐하우스필름 내표면의 물리적, 화학적 물성변화 즉 표면개질을 통한 저표면에너지의 유지는 농작물의 성장속도 조절에 있어서 매우 중요한 기능이다.

일반적으로 고분자의 표면개질에 도입되는 관능기로는 소수성기 또는 친수성기가 사용된다. 이러한 관능기를 갖는 화합물들을 서로 공중합시켜 직접 표면개질제로 사용하거나 다른 고분자와 혼합(blend)하여 사용하기도 한다. 지금까지 알려진 소수성기를 갖는 관능기들로는 단량체중에 불소(F) 및 실리콘(Si)을 함유하는 화합물들이 많이 사용된다. 특히, 극소수성을 나타내는 불소계(C-F) 관능기로는 $-CF_3$, $-CF_2H$, $-CF_2-$, 및 $-CO_2(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3$ 등이 사용되고, 실리콘계(-Si-) 관능기로는 Si-C, Si-O 등의 골격결합구조를 갖는 $CO_2(CH_2)_3Si(OSi(CH_3)_3)_3$ 등의 실리콘관능기가 사용된다. 이

러한 관능기를 갖는 극소수성 고분자들은 표면배향성이 크기 때문에 다른 고분자와 혼합(blend)될 경우 관능기들의 긴 측쇄기가 표면쪽에 도포되어 표면개질특성을 나타낸다. 따라서, 이러한 관능기들을 갖는 고분자를 다른 탄화수소계 고분자에 혼합하여 표면에 부착시킬 경우 새로운 고분자표면은 고유소재의 특성보다는 도입된 관능기의 특성과 물성을 나타낸다.

불소계 단량체중 과불화탄소기를 보유한 대표적인 과불소단량체로는 과불소알킬알콜(perfluoroalkylethanol, FOH : $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$), 과불소알킬에틸 아크릴레이트(perfluoroalkylethylacrylate, FA : $C_8F_{17}CH_2CH_2CO_2CH=CH_2$) 그리고 과불소알킬에틸 메타아크릴레이트 (perfluoroalkylethyl metacrylate, FMA : $C_8F_{17}CH_2CH_2CO_2C(CH_3)=CH_2$) 등이 많이 사용되고 있다. 과불소계 고분자들은 긴 과불화탄소 측쇄 때문에 다른 어떠한 재료보다 탄소-불소간의 결합력이 강하고 측쇄의 대부분이 불소로 치환되어 있어 극히 낮은 표면에너지를 나타낸다. 그 예로 FA 및 FMA는 이중결합 화합물로서 불소고분자 합성의 단량체로 많이 사용되고 있다. 이러한 과불소단량체들은 주로 측쇄가 $-CF_2-$ 기 및 $-CF_3$ 기와 같은 소수성기들로 구성되어 있어 합성된 불소고분자가 다른 탄화수소계 고분자와 혼합될 경우 고분자 표면에서 극소수성 특성을 나타내어 표면에너지를 낮추는 작용을 한다. 일반적으로 불소계 고분자가 다른 탄화수소계 고분자와 혼합될 경우 그 혼합물은 고분자표면에서 저표면 에너지를 부여하는 특성을 보인다. 이것은 불소고분자들이 갖는 불소기들에 의한 표면특성으로서, 이들의 표면에너지 크기를 보면 $-CF_3 < -CF_2H < -CF_2- < -CH_3 < -CH_2-$ 등의 순서로 나타내고 이중 $-CF_3$ 의 표면에너지가 가장 낮은 값을 나타낸다. 참고로 $-CF_3$ 의 임계표면장력(critical surface tension)은 약 5~6 dyne/cm을 나타내는 것으로 알려지고 있다. 따라서 이들의 함유량이 많을수록 고분자표면은 물과의 친화성이 작은 극소수성을 나타낸다. 특히 불소계 단량체인 FA와 FMA는 주쇄가 이중결합으로 이루어져 있어 다른 탄화수소계 화합물과 공중합에 의해 각종 방무제(anti-fogging agent), 발수발유제(water-oil repellent), 방오제, 이형제, 내부식성 코팅제 등 저에너지 표면개질제 제조에 광범위하게 활용되고 있다.

고분자의 표면연구는 상기와 같은 불소 및 실리콘 함유 관능기를 이용한 고체표면의 액체에 대한 표면불활성 및 비반응성을 좌우하는 표면물성인 표면자유에너지

(surface free energy)의 조절이 중요하다. 즉 고분자표면의 표면자유에너지가 낮을수록 소수성 표면을 나타내기 때문에 반응의 기본전제인 액체와의 접촉이 감소된다. 따라서 많은 연구자들에 의해 낮은 표면자유에너지를 갖는 고체표면의 화학구조 및 분자배치에 대한 연구가 집중적으로 이루어지고 있다. 그 결과, 불소화합물인 긴 체인을 갖는 과불화탄소기가 매우 우수한 공기측 배향성을 갖는 것을 알게 되었다. 또한 고분자표면에서 공기측으로 정렬된 과불화탄소기로 이루어진 표면은 다른 어떤 고분자보다도 소수성을 갖는다는 것이 알려져 있다[4-5]. 특히 이러한 과불화탄소기를 갖는 고분자는 이미 잘 알려져 있는 저에너지 표면특성을 갖는 가장 대표적인 재료인 PTFE 보다 더욱 낮은 표면자유에너지를 보유한다는 것이 밝혀졌다.

본 연구에서는 과불소기와 실리콘기를 갖는 불소실리콘 고분자를 합성하고 표면 개질용 고분자첨가제로서 활용하고자 하였다. 그 예로서 농업용 하우스필름인 PVC 및 PE수지에 첨가하여 필름의 내표면을 표면개질하는 표면개질제의 합성연구에 관심을 갖고 연구하였다. 특히 불소고분자를 농업용 비닐하우스로 사용되는 PVC 및 PE수지에 첨가하여 불소기들의 표면도포성과 불소원자들의 강한 전자친화력을 이용하는 연구를 시도하였다. 그러나 불소고분자들의 높은 표면이행 특성과 분자량이 높은 고분자들의 혼합에 따른 불일치성 문제가 앞으로 극복되어야 할 과제이다. 이러한 불소고분자들은 물성을 최대한 유지하면서 불소고분자에 함유되어 있는 불소기의 농도를 조절하거나 분자량을 최대한 낮게 유지하여야 한다. 불소기들의 농도를 감소시키는 방법으로는 불소기 대신에 그 특성이 유사한 관능기를 도입하여 물성을 극복하고 단점을 해결하는 방법이다. 그리고 분자량을 감소시키는 방법으로는 최적중합방법의 선택이 중요하고 중합과정에서 분자량 조절제를 사용하거나 반응시간조절 등의 방법으로 고분자의 특성을 최대한 유지하면서 분자량을 낮게 유지하는 방법이 있다. 특히 불소고분자에 실리콘기를 도입한 불소실리콘 고분자는 최근에 연구되는 고분자로서 그 응용분야가 점차 증가추세에 있어 이러한 고분자를 이용한 농업용 필름의 표면개질 첨가제의 개발이 본 연구의 중요한 연구목적이다.

제2절 문헌고찰

최근에 과불소기를 고분자에 도입하여 농업용 필름의 표면개질특성을 연구한 사람들중 실리콘기를 도입한 불소-실리콘계 고분자에 관한 연구에 많은 관심을 갖기 시작하였다. 표면개질이 요구되는 기반물질과 화학적 친화력이 있거나 반응에 의해 중합이 가능한 실리콘계 단량체와 불소계 단량체들을 공중합시켜 만든 불소실리콘 공중합체를 고분자에 사용하여 저에너지표면을 활용하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 불소계 첨가제를 이용하여 고분자의 표면특성을 개질하는 기술은 특수작물의 재배에 많이 사용되고 있는 농업용 하우스용 필름분야이다. 지금까지 사용되고 있는 농업용 하우스필름의 대부분은 표면특성인 내오염성과 방무성을 동시에 향상시킨 필름이 요구되고 있다. 앞서 설명한 바와 같이 방무성은 비닐하우스 내부에서 대기와의 온도차이로 인해 수분에 의해 생성되는 안개(무)의 발생을 제어하는 특성으로 전자친화력(electrophilic)이 강한 불소계 고분자가 많이 사용되고 있다. 즉 불소계 고분자중에 함유되어 있는 불소기들은 표면배치성을 나타내기 때문에 주로 필름표면에 배열된다. 표면배치된 불소기들은 불소이온의 강한 전자친화력 때문에 물분자의 수소이온들이 표면이행성을 수반하여 수분이 필름의 내표면쪽으로 이동하게 된다. 이와 같이 비닐하우스 내표면쪽에 이동된 물분자는 계면활성제로 사용된 친수성기와 접촉하게 되면 젖음성에 의해 방울(drop)을 형성하지 못하고 연속적으로 하방으로 흐르는 현상을 보인다.

1980년대 말부터 일본의 旭硝子社, Diakine 社, 三菱化成社 등을 중심으로 불소계 표면개질제의 개발에 관한 연구가 시작되어 지금은 관련제품의 특허가 발표되고 있다. 이러한 특허들에 따르면 과불소화합물을 첨가제로 사용한 경우 방무성과 내오염성이 우수하여 기존의 농업용 필름에 적용시 무발생의 문제점을 개선할 수 있다고 주장하였다. 기존의 농업용 PVC 또는 PE 필름에 방무성과 내오염성을 부여하는 방법은 고분자수지 필름의 성형시 표면에너지가 매우 높은 무기물인 콜로이드 형태의 미세한 알루미늄 또는 실리카(SiO_2)를 바인더로 사용하여 필름내부에는 친수성 표면을 만들고, 외표면에는 표면에너지가 비교적 낮은 소수성 표면을 만들어 내부의 친수성과 외부의 내오염성을 동시에 부여하는 방법을 제안하였다. 그러나 이러한 경우 많은

양의 콜로이드형 실리카가 필요하여 성형된 필름의 가격이 고가를 형성하는 문제가 발생한다. 또한 내부의 방무지속성은 우수하지만, 소수성 및 친수성 피막의 밀착성이 나빠 부분적으로 박리되며, 피막의 굴곡시 친수성 피막의 파열이 발생하는 단점들을 보여왔다. 또 다른 방무성을 부여하는 방법은 필름의 성형시 친수성인 계면활성제를 투입하여 고분자필름 표면에 배치하도록 함으로서 방무성을 부여하는 방법이다. 그 예로 염화비닐계 수지와 함께 소르비탄(sorbitan)계 계면활성제인 그리세린의 지방산 에스테르 또는 불소계 계면활성제를 적당히 조합하여 사용하는 방법이 제안되어 방로 지속성을 향상시키는 경우이다. 하지만 이러한 물질을 사용할 때 저온에서 방로성이 악화되어 동절기에 사용시기와 지역에 따라 필름의 내 표면에 수적이 발생하는 문제점이 있으며, 외 표면에는 친수성이 증가하여 더욱 더 빨리 오염이 가중되는 문제가 발생하였다.

방무성을 부여하는 방법인 일본특허 (소)63-162761에서는 과불소기를 갖는 퍼플루오르알킬기와 과량의 프르필렌옥사이드기 및 에틸렌옥사이드기를 함유하는 불소계 방무제를 제안하였다. 이 특허에서는 염화 비닐계 수지에 불소계 방무제와 함께 계면활성제인 다이세린 지방산 에스테르, 소르비탄 지방산 에스테르 등을 적당히 조합하여 사용하는 방법으로 방무지속성을 개량하는 기술이다. 하지만 이러한 물질을 사용할 때 저온에서 방무성이 악화되어 동절기에는 사용시기와 지역에 따라 필름의 내부에 수적이 발생하는 문제점이 있으며, 첨가된 계면활성제의 수명이 짧아 장기간 사용에는 문제가 있는 것으로 알려지고 있다.

또한 일본특허 (평)2-242808에서는 불소화합물과 소르비탄 지방산에스테르를 일정량의 중량비로 염화비닐계 수지에 대하여 1~5wt.% 첨가하여 방무성과 방담성을 동시에 부여하는 농업용 필름의 제조방법을 제안하였다. 이 방법은 과불소알킬 에탄올(perfluoroalkyl ethanol, FOH)과 폴리에틸렌 글리콜의 디글리시딜에테르(diglycidyl ether)와를 개환부가 중합 반응시키는 방법이다. 현재 이러한 방법으로 제조된 표면개질제 제품들이 많이 사용되고 있다. 그러나 이와 같은 제품들은 방무성이 길지 않을 뿐만 아니라 장기지속성이 짧아 비닐사용상의 수명을 연장시키지는 못하였다.

또한 일본특허 (소)64-147에서는 표면개질 방법으로 실록산을 함유하는 불포화 에스테르와 탄소수가 10~12개를 함유하는 과불소 알킬기를 함유하는 불포화 에스테르

의 공중합 올리고머를 배합한 농업용 합성수지 피복재의 제조방법이다. 여기서 제조된 불소-실리콘계 조성물을 PVC, PE 및 EVA수지 등에 첨가하면 방무성은 물론 우수한 방담지속성과 내후성을 동시에 부여할 수 있을 뿐만 아니라 광투과성, 투명성 및 강도의 관점에서도 좋은 특성을 보인다고 주장하였다.

또한 일본특허 (소)62-158756에서는 과불화탄소기를 갖는 불소화합물과 유기실리콘기를 함유하는 실리콘화합물 및 옥사이드화합물을 중합반응시켜 올리고머형 공중합체로서 무의 발생 현상을 억제하는 방무성과 유적효과를 장시간 지속 시킬 수 있는 방담지속성을 개량하는 기술이라고 주장하고 있다. 그러나, 이러한 특허의 기술은 과량의 옥사이드 화합물의 사용에 따른 유적제로서의 방담지속성은 우수하지만 수적생성의 효과와 성능을 좌우하는 방무성은 기존의 제품과 별 차이가 없는 것으로 평가되고 있다. 또한 일본특허 (평)2-310046에서는 올리고머형 공중합체 형태의 불소원자가 도입된 아크릴기를 함유하는 우레탄실리콘수지를 농업용 염화비닐계 수지에 첨가하여 피막을 형성시켜 밀착성이 우수하고 내후성, 유연성 및 내오염성이 개량된 비닐수지를 개발하였다. 이 첨가제는 연질염화비닐계 수지필름에 첨가하여 피막을 형성시키면 첨가제가 공기중의 수분과 축합하여 실록산결합을 형성한다고 하였다. 또한 첨가된 가소제의 유출방지와 수분의 부착을 억제하는 것은 물론 먼지나 오염물의 부착을 방지한다고 하였다. 그러나 실리콘 함유기들의 다량 도입에 따른 밀착성, 내후성, 유연성 및 내오염성을 부여하는 기능은 뛰어나지만, 방무제의 기능인 수적의 형성이 충분하지 않아 무 발생의 억제효과 측면에서는 부족한 것으로 알려지고 있다.

기타 비닐하우스 필름의 방무성을 향상시키기 위한 첨가제의 개발에 관한 연구는 일본, 미국, 유럽등 선진국에서 많은 연구가 이루어지고 있다. 그러나 아직까지 표면 개질특성인 방무성과 내오염성이 우수한 필름은 개발되지 않고 있다.

제 2 장 실 험

제1절 합성시약

1. 랜덤공중합체의 합성시약

랜덤공중합체는 주단량체로 불소화합물로서 과불소기를 갖는 FA와 공단량체로 여러 가지 실리콘화합물을 사용하여 합성하였다. 주단량체인 FA(perfluoroalkyl ethyl acrylate; $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_8\text{F}_{17}$)는 독일 헤스트사(Hoechst Co : Fluowet AC-800)의 제품으로서 탄소수가 8인 순도 95%인 시약급을 구입하여 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 그리고 공단량체인 실리콘화합물로는 SiMA(3-[tris(trimethylsilyloxy)silyl] propyl methacrylate), VTMS (vinyltrimethoxy silane) 및 VTES(vinyltriethoxy silane) 등을 사용하였는데, Aldrich사의 시약급(순도 99%) 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 랜덤공중합체 합성에서 사슬이동제로 사용한 1-dodecanethiol(DT ; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$)는 Aldrich사의 순도 99%인 시약급 제품이었다. 또한 반응개시제인 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN ; $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{N}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$)은 TCI사의 시약급을 정제하여 사용하였다. AIBN의 정제방법은 용해성이 큰 메탄올에 포화용액을 만든 후 0℃ 이하로 용액의 온도를 낮추어 재결정하는 방법을 사용하였다. 이때 석출된 재결정물을 상 분리 방법으로 여과 한 후 상온에서 3일 동안 건조시켜 반응개시제로 사용하였다. 반응 용매인 methyl ethyl ketone (MEK)와 합성된 랜덤공중합체를 용해하는데 사용된 용매인 tetrahydro -furan(THF)도 Aldrich사의 HPLC급 제품을 사용하였다.

2. 블록공중합체의 합성시약

불소실리콘 블록공중합체의 합성반응에서는 주 단량체로 랜덤공중합체에서 사용한 FA와 랜덤공중합체 합성에서 표면특성이 가장 우수하게 나타난 SiMA를 실리콘 함유

공단량체로 사용하였다. 마크로개시제(macroinitiator)인 4,4'-azobis-4-cyanopentanoic acid chloride (ACPC)의 합성에 사용된 4,4'-azobis-4-cyanopentanoic acid (ACPA) 및 오염화인 (phosphorus pentachloride; PCl_5)은 Aldrich사의 시약급을 사용하였다.

ACPC 합성용 ACPA와 오염화인의 용매로는 수분농도가 0.001% 이하인 Aldrich사의 HPLC급인 무수 디클로로메탄(DCM)을 사용하였다. 블록공중합체 합성의 1단계 반응인 hydroxyl-terminated PFAM 합성을 위한 사슬이동제인 2-mercaptoethanol(MT)은 Aldrich사 제품인 순도 98%의 특급시약을 사용하였다.

2단계 반응의 PFA macroinimer(PFAMI)의 추출용매인 무수 n-hexane은 수분함량이 0.005% 이하인 Aldrich사 제품의 특급시약을 사용하였다. 그리고 이 반응의 촉매인 triethylene amine(TEA)도 Aldrich사 제품으로 순도 99%인 특급시약을 사용하였다. 3단계 반응의 블록공중합체 합성반응의 반응촉매인 Dibutyltin diacetate(DBTDA)도 Aldrich사 제품인 고순도 특급시약을 사용하였다. 이외의 블록공중합체 합성에서 사용한 모든 시약들은 랜덤공중합체 합성에서 사용된 시약과 동일한 제품을 사용하였다.

3. 그래프트공중합체의 합성시약

폴리우레탄 불소실리콘 그래프트공중합체 합성 반응에서는 블록공중합체 합성에 사용된 과불소기를 갖는 주 단량체 FA와 공단량체 SiMA를 사용하여 중간체인 dihydroxyl-terminated macromonomer(MAC)를 합성하였다. 이 반응에서 사슬이동제로 사용된 양말단에 2개의 하이드록시기를 함유하고 있는 1-thioglycerol(TG)은 Aldrich사 제품인 순도 95%인 시약급을 사용하였다. 그래프트공중합체 합성에 사용된 toluene 2,4-diisocyanate(TDI)는 Aldrich사 제품으로 순도 99%인 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다. 합성반응의 반응촉매인 dibutyltin dilaurate(DBTDL)은 TCI사의 순도 98%인 특급시약을 사용하였다. 이 반응에서 사용된 반응용매로는 N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)가 사용되었고, Aldrich사의 순도 99.5%인 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다. 그리고 합성된 그래프트공중합체의 양말단에 남아 있는 우레탄기(-NCO)의 종결반응을 위해서 사용된 메탄올은 Aldrich사 제품으로

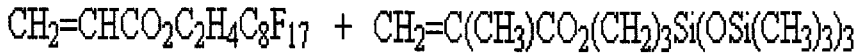
HPLC급의 순도 99.9%인 특급시약을 사용하였다. 이외의 그래프트공중합체 합성에서 사용된 모든 시약들은 랜덤공중합체 합성에서 사용된 시약과 동일한 제품을 사용하였다.

제2절 합성실험

1. 랜덤공중합체의 합성

가. 랜덤공중합체의 합성반응

랜덤공중합체는 주단량체인 FA와 공단량체로 여러 가지 실리콘화합물을 사용하여 용액중합방법에 의한 자유라디칼 반응으로 합성하였다. 주단량체인 FA와 공단량체로는 SiMA, VTMS 및 VTES등을 사용하여 불소실리콘 공중합체인 PFA-r-PSiMA, PFA-r-PVTMS 및 PFA-r-PVTES 등의 랜덤공중합체를 각각 합성하였다. 반응개시제로는 AIBN을 사용하였고, 사슬이동제인 DT의 농도를 변화시켜 공중합체들의 분자량을 조절하였다. 불소실리콘 PFA-r-PSiMA 공중합체의 화학반응식을 그림 2-2-1에 나타내었다. 반응은 60℃의 온도에서 수행하였으며, 반응 개시제인 AIBN은 사용된 단량체 농도의 약 0.8wt%를 사용하였다. 또한 MEK를 반응용매로 사용하였으며, 반응용매 중의 단량체 농도는 20wt.%로 일정하게 유지하였다. 반응에 사용한 단량체의 몰비(FA/SiMA)는 3/1로 일정하게 유지하고 사슬이동제인 DT의 농도를 1.60~4.58wt.% 범위에서 변화시켜 공중합체의 분자량을 조절하였다. 일반적으로 SiMA와 같은 공단량체의 함유량이 증가되면 얻어지는 과불소 함유 공중합체의 표면특성은 떨어진다. 상기의 FA/SiMA 몰비는 SiMA의 첨가에 의하여 공중합체의 표면특성이 저하되지 않는 최대값이다. 반응생성물을 반응 중간에 샘플링한 시료를 GC로 분석하여 FA가 96% 이상 소모되는 시점에서 반응을 종결시켰다. 공단량체인 SiMA로부터 합성된 PFA-r-PSiMA 공중합체는 과불소기(-CO₂C₂H₄C₈F₁₇)와 실리콘기(-CO₂(CH₂)₃Si(OSi(CH₃)₃)₃))를 갖는 랜덤공중합체이다.



(FA)

(SiMA)

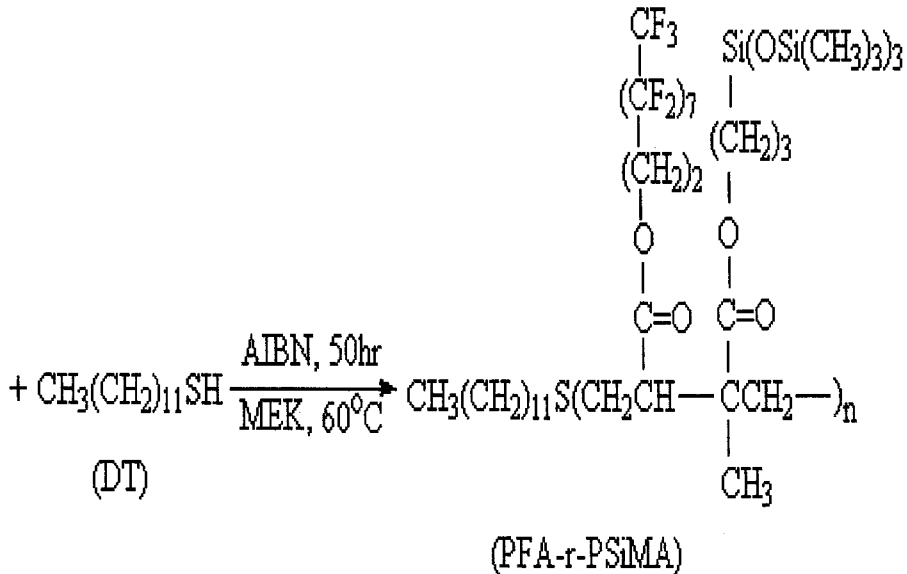


그림 2-2-1. 랜덤공중합체의 합성반응

나. 랜덤공중합체의 합성방법

불소실리콘 랜덤공중합체의 합성실험방법은 다음과 같다.

- (1) 충분히 세척 건조된 150 ml pyrex 반응기에 MEK, 주단량체(FA)와 공단량체 (SiMA, VTMA, VTES 각각) 및 DT, AIBN을 정해진 양만큼 정량하여 투입 한다.
- (2) 반응물의 투입을 완료한 후 교반을 위한 magnetic bar를 넣고, 반응기를 실리 콘 고무마개로 밀봉한다.
- (3) 탈기용 주사바늘을 설치한 후 상온에서 반응물을 20 분간 질소가스로 환기하여 반응기 내부에 존재하는 산소를 완전히 제거하고, 질소가스로 채워 약 0.5 기

압을 유지한다.

- (4) 자석교반 가열기(hot-plate) 위에 미리 60℃ 로 데워진 실리콘 오일이 들어 있는 수조에 반응기를 넣고 온도계를 설치한 후 교반하여 반응을 진행시킨다.
- (5) 반응은 90시간까지 수행되었으며, 반응시작 전과 후 GC로 반응물을 분석하여 반응시간변화에 따른 미반응 단량체(FA 및 SiMA)들의 전환율을 조사하여 최대전환율에서 최적반응시간을 결정한다.
- (6) 반응이 완료된 후 반응물을 분리시켜 진공건조기를 사용하여 반응에 사용된 MEK 용매의 약 80vol.%를 제거시킨다.
- (7) 반응용매가 약 20vol.% 정도 함유된 반응물은 미반응 단량체들의 제거를 위해서 과량의 메탄올을 소량씩 적가하여 생성된 공중합체를 추출한다. 이때 메탄올에 의한 공중합체의 석출조작은 3회 이상 반복 수행하여 공중합체를 정제한다.
- (8) 회수된 공중합체를 진공건조기로 건조온도 40~60℃에서 진공도 20 mmHg로 약 3일 동안 건조시켜 메탄올을 완전히 제거시킨다.

2. 블록공중합체의 합성

가. ACPC의 합성

ACPC 마크로개시제는 100ml의 DCM 용매에 ACPA 12g(0.04mol)이 함유되어 있는 현탁용액과 200ml의 DCM 용매에 60g(0.3mol)의 PCl_5 가 함유된 오산화인 현탁용액으로부터 합성되었다. 오염화인 용액을 드라이아이스로 냉각하여 온도가 -30~0℃ 범위로 유지되는 ACPA 현탁용액에 서서히 적가하면서 반응시켰다. 이때 오염화인(PCl_5)용액을 ACPA용액에 투입하면 급격한 반응에 따른 반응열로 온도가 상승하여 ACPA가 분해될 수 있다. 이와 같이 오염화인 용액의 투입이 완료된 후 같은 반응온도 조건하에서 약 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 반응생성물에는 미반응 오염화인이 함유되어 있으므로 이를 먼저 제거하여야 한다. 반응생성물을 진공오븐에서 DCM 용매의 약 80wt.%를 증발시켜 미반응 PCl_5 를 결정으로 석출시켰다. 석출된

PCl₅ 결정은 고-액분리방법으로 제거하고 상층의 ACPC가 함유된 DCM 용액만을 분리시켰다. 여기에 다시 새로운 DCM 용매를 첨가하여 회색한 후 같은 추출방법을 3회 반복하여 미반응 오염화인을 완전히 제거시켰다. 이렇게 하여 얻은 ACPC 함유 DCM 용액을 드라이아이스로 미리 냉각시킨 무수 n-hexane에 적가하여 백색의 ACPC를 석출시켰다. 석출물을 여과하여 200mmHg, 20°C 이하에서 3일 동안 진공건조시켜 용매를 완전히 제거시켰다. 건조가 완료된 백색의 ACPC는 N₂가스로 충전한 후 포장하여 냉암소에 보관하였다. ACPC 합성의 반응식은 그림 2-2-2에 나타낸 바와 같다. 이러한 방법으로 합성하여 얻어진 ACPC의 수율은 약 62wt.%이었다.

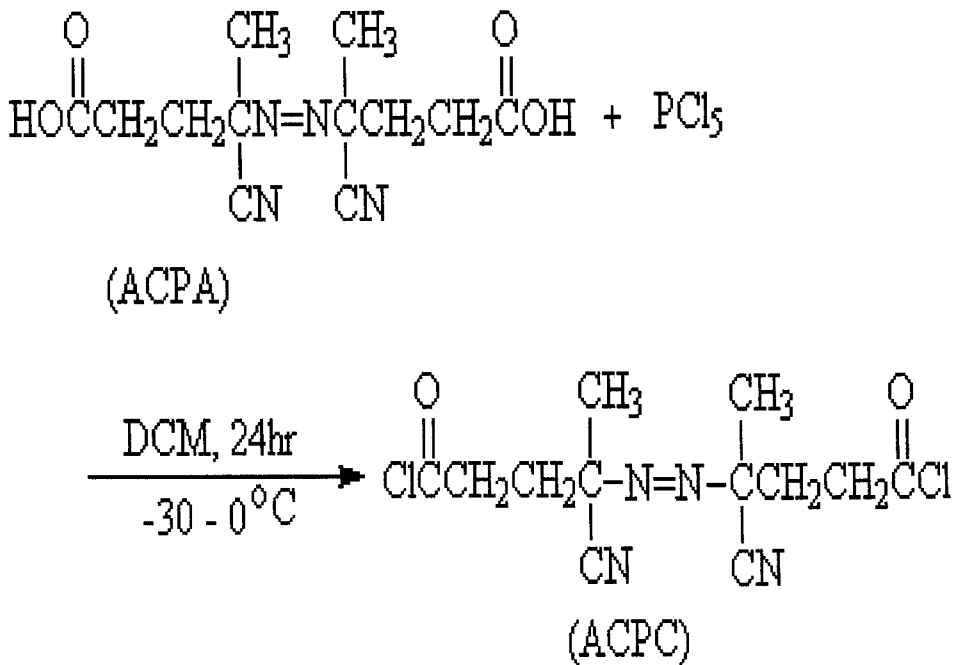


그림 2-2-2. ACPC의 합성반응

나. Hydroxyl-terminated PFAM의 합성

Hydroxyl-terminated PFAM은 AIBN 개시제를 사용하여 주단량체인 FA와 사슬이동제인 MT를 MEK 반응용매 중에서 자유라디칼 중합 반응시켜 PFA macromonomer를 합성하였다. FA와 MT의 몰비(FA/MT)는 1/1로 유지하였으며, 반응물 중 단량체(FA+MT)들의 농도는 반응물의 20wt.%가 사용되었다. 그리고 반응개시제인 AIBN은 반응에 사용된 단량체 농도의 0.5wt.%를 사용하여 반응온도 60°C에서 10시간 동안 반응을 진행시켰다. 반응이 완료된 후 합성된 hydroxyl-terminated PFAM의 회수를 위해 반응에 사용된 MEK 용매의 약 80%를 진공오븐(20mmHg, 60°C)에서 증발시켰다. 이 용액을 메탄올에 소량씩 첨가하여 과불소기(-CO₂C₂H₄C₈F₁₇)가 함유된 hydroxyl-terminated PFAM을 석출시켰다. 석출된 hydroxyl-terminated PFAM을 추출용매인 메탄올로 3회 세척한 후 진공오븐(20mmHg, 50°C)에 넣어 3일 동안 건조하여 메탄올을 완전히 제거시켰다. 이렇게 하여 얻은 hydroxyl-terminated PFAM의 수율은 94wt.%이었다. 이와 같은 hydroxyl-terminated PFAM 합성의 화학 반응식을 그림 2-2-3에 나타내었다.

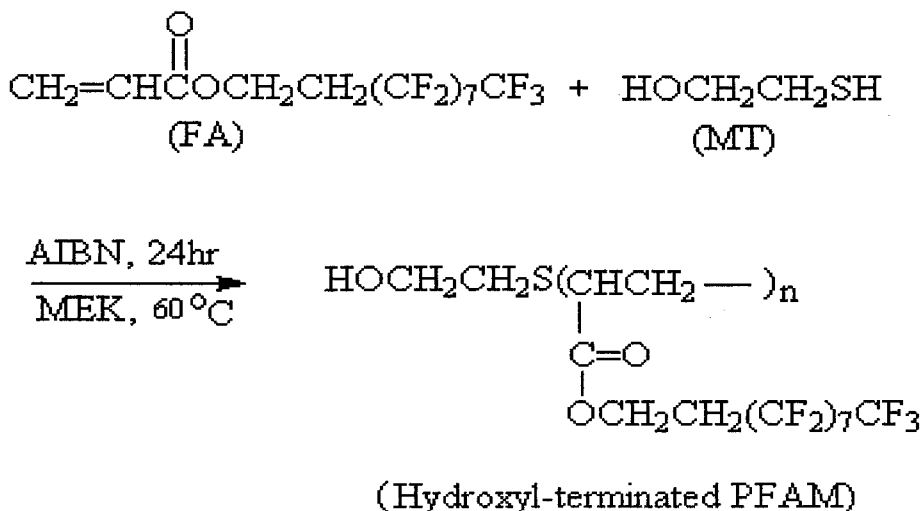


그림 2-2-3. Hydroxyl-terminated PFAM의 합성반응

다. PFAMI의 합성

PFA macroinimer(PFAMI)는 THF/DCM 혼합물(THF/DCM=3/1)을 반응용매로 하여 TEA 촉매 존재 하에서 hydroxyl-terminated PFAM과 ACPC를 반응시켜 얻었다. 이때 TEA는 hydroxyl-terminated PFAM과 ACPC 사용량의 0.5wt.%가 사용되었다. Hydroxyl-terminated PFAM과 ACPC의 농도는 반응물의 10wt.%이었다. PFAMI 합성반응은 10g의 hydroxyl-terminated PFAM($M_n = 1796$, $M_w = 2120$)과 1.0g의 ACPC를 온도 10°C에서 24시간 동안 진행시켰다. 반응이 완료되면 PFAMI의 생성과 함께 부반응으로 염산(HCl)이 생성되는데, 이 염산과 반응촉매인 TEA가 착염을 형성하여 TEA 염산염(triethylamine hydrochloride salt; $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$)이 생성된다. 합성된 PFAMI의 추출을 위해서 반응물 중의 THF가 약 80vol.%가 제거될 때까지 진공오븐(200mmHg, 20°C)에서 THF를 증발시켰다. 농축된 PFAMI 함유 반응물을 드라이아이스로 냉각된 무수 헥산에 적가하여 석출시켰다. 석출된 PFAMI를 여과하여 무수 헥산으로 3회 세척하여 TEA 염산염을 제거시켰다. 이때 정제된 PFAMI를 진공오븐(200mmHg, 20°C)에서 3일 동안 건조시켜 얻어진 PFAMI의 수율은 85wt.%이었다. PFAM과 ACPC로부터 PFAMI를 합성하는 반응식을 그림 2-2-4에 나타내었다.

PFAMI에 함유된 디아조기(-N=N-)는 열에 매우 민감하기 때문에 상온(25°C)이상이 되면 이중결합을 갖는 디아조기(-N=N-기)가 분해되어 N_2 가스를 발생시키고 과불소기(- $CO_2C_2H_4C_8F_{17}$) 함유 활성점을 갖는 [PFAM~C·]기 2몰이 생성된다. 이와 같은 특성 때문에 PFAMI는 양 말단에 PFA가 부착된 거대분자형 마크로개시제로서 다음 반응단계인 블록공중합체의 합성반응용 개시제로 사용된다.

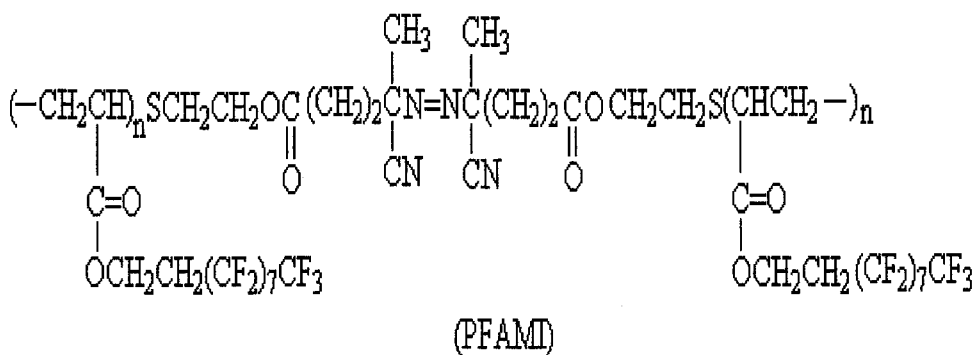
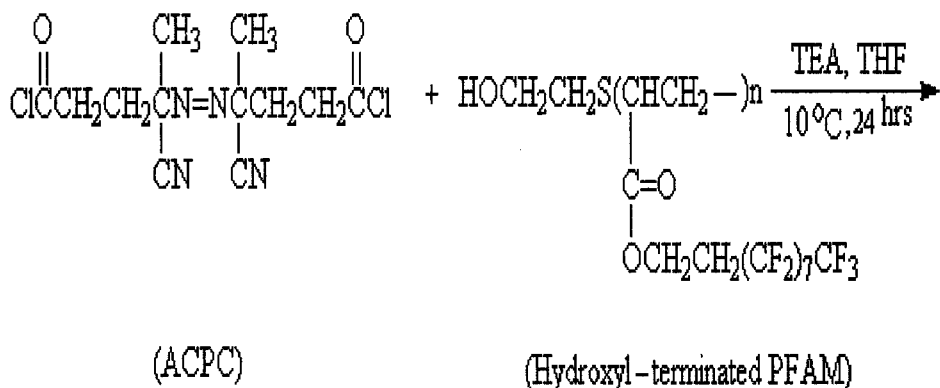


그림 2-2-4. PFAMI의 합성반응

라. 블록공중합체의 합성

블록공중합체(block perfluorosilicone copolymer : BPFS)는 PFAMI와 SiMA를 DBTDA 촉매 존재 하에서 자유라디칼 반응시켜 합성하였다. 반응은 60°C에서 24시간 동안 진행시켰다. PFAMI는 60°C의 반응온도에서 분해되어 두 개의 자유라디칼기가 생성되는데, 생성된 반응성기인 [PFA~C·]는 SiMA와 결합하여 [PFA-]기와 [PSiMA-]기를 각각 함유하는 2몰의 블록공중합체가 합성된다. 여기서 [PFA-]기는

과불소기(-CO₂C₂H₄C₈F₁₇)를 갖는 반응성기를 나타내고, [PSiMA]기는 실리콘기(-CO₂(CH₂)₃Si(OSi(CH₃)₃)₃)를 갖는 반응성기이다. BPFS 합성반응의 반응물 몰비(SiMA/PFAMI)를 각각 2.0/1.0, 3.6/1.0, 5.4/1.0 및 7.2/1.0로 변화시켜 실리콘기의 농도에 따라 4개의 블록공중합체인 BPFS-1, BPFS-2, BPFS-3 및 BPFS-4를 합성하였다. 이 반응에서는 PFAMI(M_n = 3,800, M_w = 5,800)를 4.0g으로 일정하게 유지하고 SiMA를 18.4~44.4wt.%(0.9~3.2g) 범위에서 변화시켰다. 반응촉매인 DBTDA는 단량체농도의 0.5wt.%를 사용하였다. 그리고 단량체(PFAMI + SiMA)의 농도는 반응물의 10wt.%가 되도록 하였다. 이와 같은 블록공중합체의 합성 반응식은 그림 2-2-5에 나타내었다.

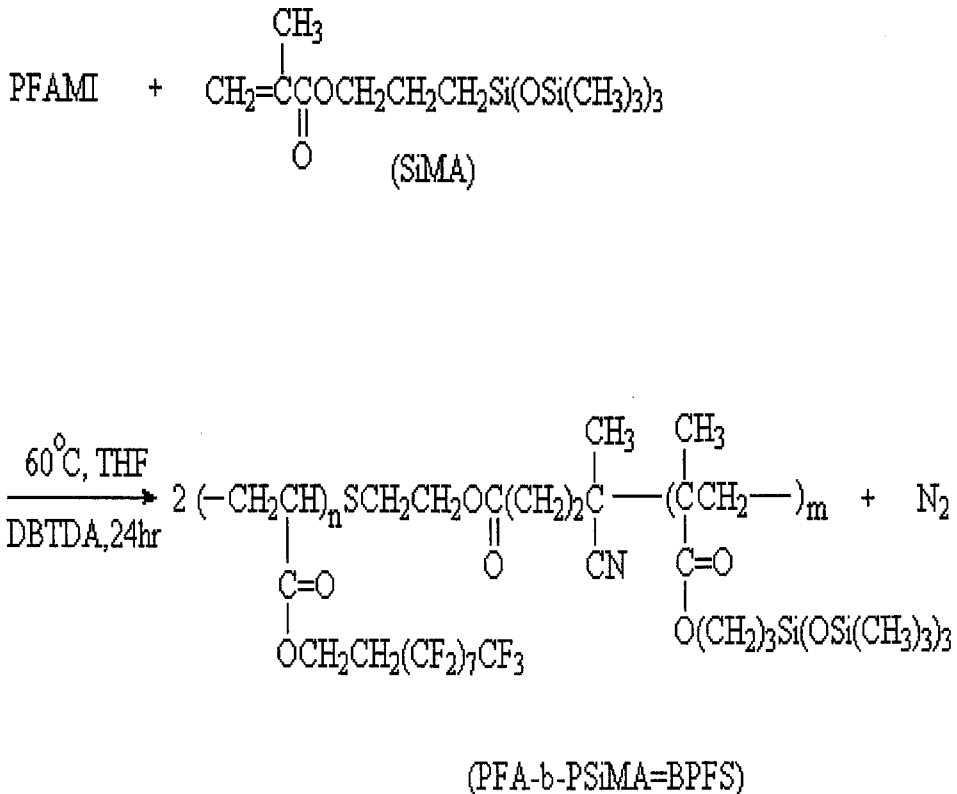


그림 2-2-5. 블록공중합체의 합성반응

3. 그래프트공중합체의 합성

가. Dihydroxyl-terminated MAC의 합성

Dihydroxyl-terminated MAC는 FA, SiMA 및 사슬이동제로서 2개의 수산기를 갖는 TG로부터 AIBN 개시제 존재하에서 합성되었다. AIBN은 단량체 농도 (FA+SiMA+TG)의 0.5wt.%을 사용하였으며, 반응용매로 MEK를 사용하였다. 반응물 중의 단량체 농도를 20wt.%로 고정하여 60°C에서 24시간 동안 반응을 진행시켰다. 단량체 몰비(FA/SiMA)를 1.0/0.0, 0.8/0.2 및 0.6/0.4에서 변화시켜 각각 MAC-1, MAC-2 및 MAC-3의 dihydroxyl-terminated MAC을 합성하였다. 이와 같은 dihydroxyl-terminated MAC의 합성 반응식을 그림 2-2-6에 나타내었다. Dihydroxyl-terminated MAC는 측쇄에 과불소기(-CO₂C₂H₄C₈F₁₇)와 실리콘기(-CO₂(CH₂)₃Si(OSi(CH₃)₃)₃)를 갖고 있으면서 양말단에는 히드록시기(-OH)가 붙어있다. 반응이 완료된 반응생성물은 진공오븐에서 20mmHg, 40~50°C 에서 건조하여 반응용매인 MEK의 약 80 vol.%를 증발시킨다. 이와 같이 농축된 반응물을 과량의 methanol에 소량씩 적가하여 생성물을 석출시켰다. 석출된 dihydroxyl-terminated MAC는 여과하고 메탄올로 3회 세척하여 정제하였다. 정제된 마크로단량체인 dihydroxyl-terminated MAC는 진공오븐(20mmHg, 40°C)에서 3일 동안 건조시켰다. 이때 얻어진 마크로단량체의 수율은 60~80wt.%이었다.

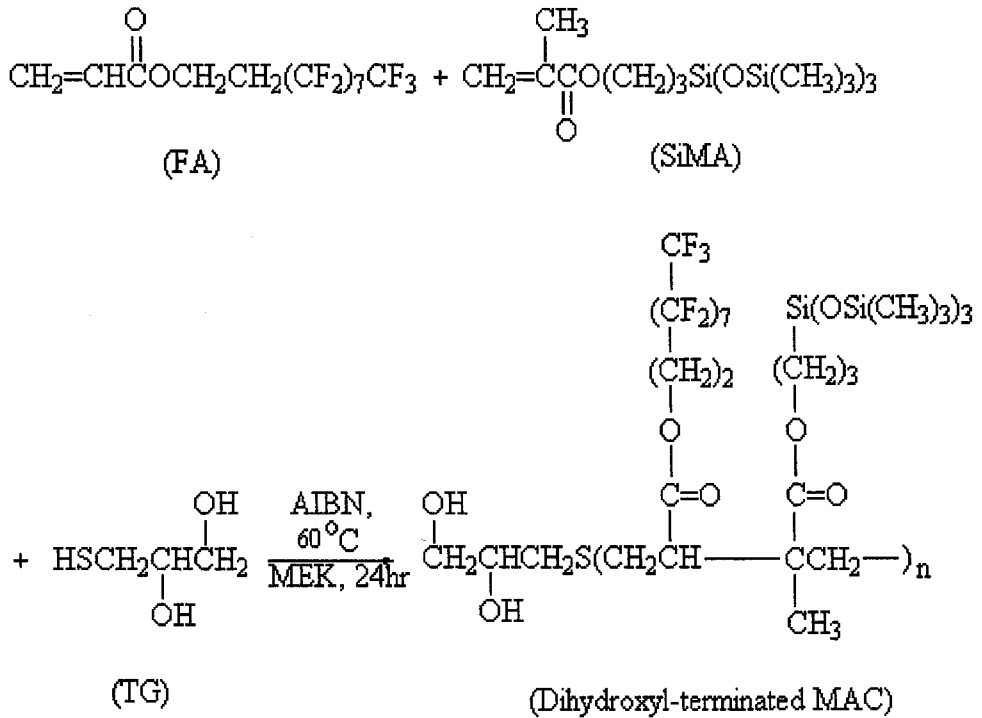


그림 2-2-6. Dihydroxyl-terminated MAC의 합성반응

나. 그래프트공중합체의 합성

폴리우레탄 불소실리콘 그래프트공중합체 (polyurethane perfluoro -silicone graft copolymer ; PUFSG)는 앞에서 합성한 양말단에 2개의 수산기(-OH)를 함유하고 있는 dihydroxyl-terminated MAC와 TDI의 우레탄 반응으로부터 합성되었다. 합성 반응식을 그림 2-2-7에 나타내었다. TDI와 dihydroxyl-terminated MAC의 반응몰비 (TDI/MAC)는 1.2/1.0, 1.5/1.0 및 2.0/1.0에서 변화시켜 PUFSG를 합성하였다. 이 반응에서는 단량체의 0.5wt.% DBTDL를 촉매로 사용하고 NMP를 반응용매로 하여 온도 80°C에서 6시간동안 반응을 진행시켰다. 반응물 중의 단량체의 농도는 20wt.%이었다. 합성된 PUFSG는 주쇄가 우레탄구조이고 과불소기(-CO₂C₂H₄C₈F₁₇)와 실리콘기

($-\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$)를 갖는 올리고머이다. 우레탄 반응이 완료된 후 양 말단에 존재하는 $-\text{NCO}$ 기를 종결시키기 위해서 소량의 메탄올을 첨가하여 3시간 동안 추가로 반응시켰다. 반응이 완료된 반응생성물은 진공오븐에서 20mmHg, 온도 50~60°C의 조건으로 반응용매인 NMP의 약 80vol.%를 제거시켜 얻어지는 반응생성물을 메탄올에 소량씩 적가하여 PUFSG를 석출시켜 회수하였다. 회수한 PUFSG를 메탄올로 3회 세척한 후 진공오븐(40~50°C, 20mm Hg)에서 3일 동안 건조시켜 메탄올을 완전히 제거하였다. 얻어진 PUFSG의 수율은 40~50wt.%이었다.

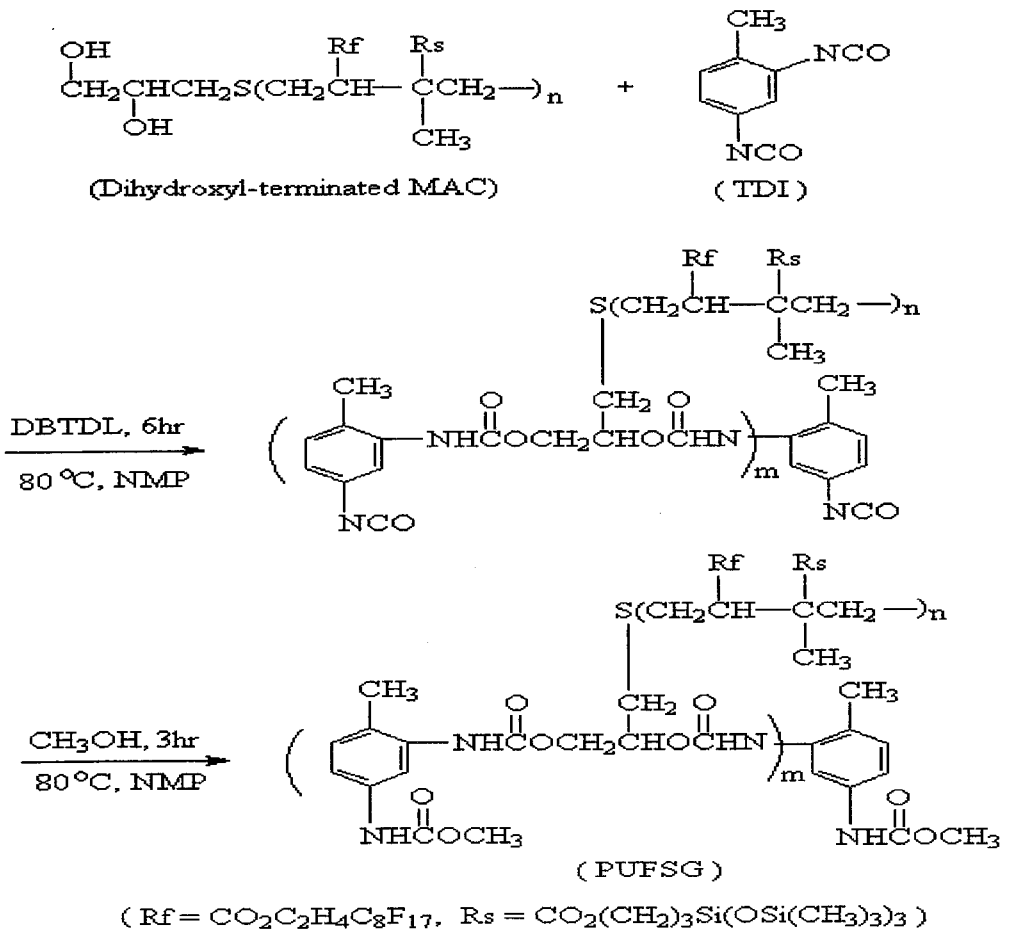


그림 2-2-7. 그래프트공중합체의 합성반응

제3절 공중합체의 합성장치

불규칙 공중합체, 블록 공중합체 및 그래프트 공중합체의 합성반응에 사용된 실험장치는 그림 2-8에 나타낸바와 같다. 이 실험장치는 약 150ml pyrex 반응기가 부착되어 있고, 반응기 하부에는 반응의 교반과 온도를 조절할 수 있는 Hot-plate를 설치하였다. 반응기 외부에는 실리콘오일 bath를 설치하여 반응기 내부의 온도가 균일하게 유지 되도록 하였다. Hot-plate는 온도조절을 자동으로 control할 수 있는 TIC 온도조절기를 부착하였다. 그리고 반응기의 내부를 불활성분위기로 만들어 주기 위해서 유량조절기의 부착과 함께 고순도 질소가스가 들어 있는 실린더를 설치하였다. 이 실험장치는 랜덤공중합체의 합성 뿐만아니라 블록공중합체 및 그래프트공중합체의 합성 반응에도 사용되었다.

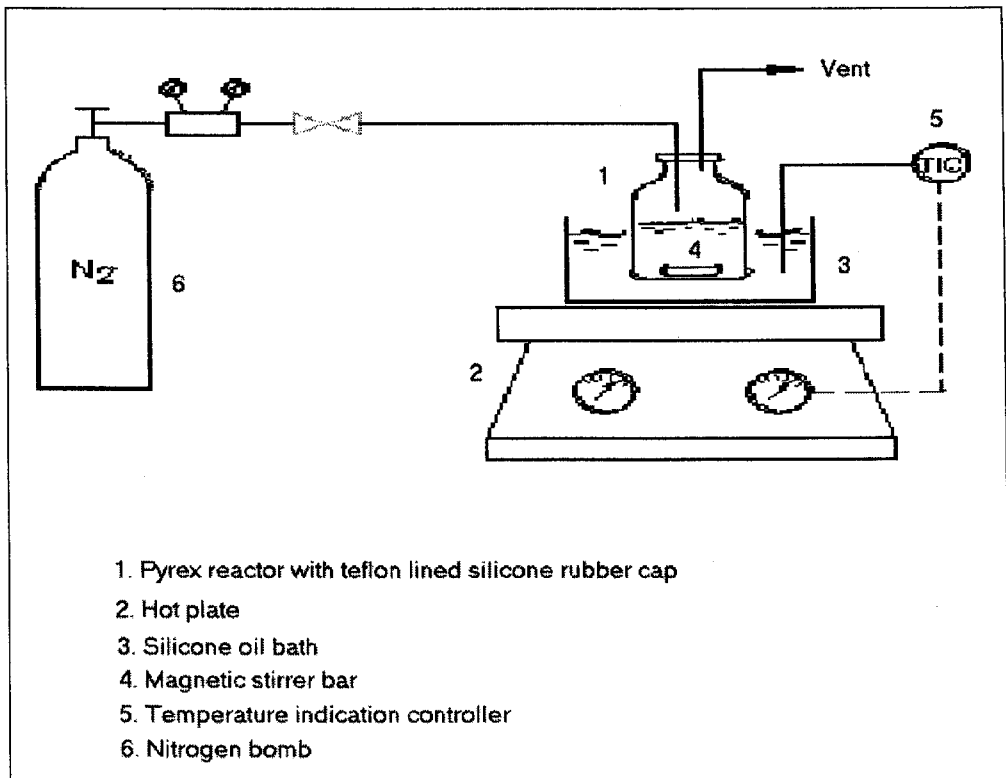


그림 2-3-1. 중합반응 실험장치

제 3 장 표면분석

제1절 접촉각과 표면자유에너지

표면장력(surface tension)은 표면자유에너지(surface free energy)로도 표시되며 단위로는 단위길이당 힘으로서 ergs/cm^2 , dyne/cm 및 mM/m 가 사용된다. 재료의 표면장력을 구하기 위해서는 접촉각 측정이 필수적이다. 접촉각 측정결과를 사용해 고체의 표면자유에너지를 구하는 방법으로는 크게 두 가지로 나눌 수 있다.

첫째는, Zisman [52] 이 제안한 실험적 방법이다. 측정하고자 하는 고체의 표면자유에너지보다 표면장력이 큰 액체부터 작은 액체의 순서로 고체와 액체를 접촉시키면, 기체/액체 계면과 고체표면이 이루는 접촉각은 점점 작아져 결국 접촉각이 '0'이 된다. 따라서 식(3-1)에 나타낸 바와 같이 최초로 접촉각이 '0'인 경우 접촉액체와 고체의 표면장력이 같으며, 이때 고체의 표면장력 값을 임계표면장력 (γ_C , critical surface tension) 이라고 한다. Zisman 은 분자구조가 유사한 연속된 몇 가지 액체에서 얻어진 접촉각, θ 의 \cos 값과 접촉액체의 표면장력 (γ_{LV}) 값은 거의 직선적인 관계를 갖는다고 주장하였다. 이 직선을 $\cos \theta = 1$ 까지 외삽하여 만나는 값으로부터 임계표면장력을 구하였다. 이 방법은 주로 표면이 거의 분산향으로 이루어져 있는 고체표면과 선형 알칸류의 액체사이에 측정된 접촉각을 사용하여 고체의 표면자유에너지를 산출할 때 사용된다.

$$\gamma_C = \lim_{\theta \rightarrow 0} \gamma_{L.V} \quad (3-1)$$

두 번째 방법은 액체유적이 그림 3-1-1과 같이 고체의 표면과 중력에 의한 영향이 없이 접촉하여 평형을 이루고 있을 때, 계는 기체/액체/고체 접에서 식 (3-2)로 표현되는 Young 식을 따른다는 것에서 출발한다. 표면에너지(surface free energy)에 관한 Young's 이론에 의하면 고체표면분자와 액체분자의 상호작용을 젖음(wetting)이

라 하고 유체가 고체표면과 접촉할 때 일어나는 현상을 표면에너지라고 말한다. 이 계에서 일어나는 상호작용(interaction)은 수소결합(hydrogen bonds), 반데르발스 힘 (Van der Waals energy) 및 정전기(electrostatic)등과 같은 서로 다른 계면력 (interfacial forces)과 관련이 있다. 또한 액체의 표면장력은 직접 측정방법에 의해서 ± 0.001 mN/m 의 매우 높은 정확도에서 측정할 수 있다. 그러나 고체의 표면장력은 간접적인 측정방법인 접촉각(contact angle) 측정에 의해서 만이 평가될 수 있다. 이와 같이 젖음은 액체-고체의 계면에서 형성된 접촉각에 의해서 결정된다. 이러한 현상을 나타내는 상태방정식은 액체와 고체의 표면과 계면장력을 접촉각과 관련시킨 Young's식에 의해서 나타낼 수 있다. 이 식은 정지조건에서 유효하게 적용된다. 만약 역학적 조건에서 액체 drop 이 운동하거나 증발을 일으킨다면 이러한 관계의 적용이 불가능하다. 따라서 고체/액체/기체의 계면에서 접촉각(contact angle: θ)의 크기를 결정하는 표면장력(surface forces)은 식(3-2)의 Young's식에 의해서 표시된다.

또한 액체/고체 계에서 고체표면은 액체를 흡착하여 점차 소실됨으로서 새로운 고체와 액체의 계면이 형성된다. 고체와 액체의 계면을 에너지차원에서 생각하면 젖음성(wettability) 전후의 에너지 차($\Delta \gamma$)를 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta \gamma &= \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \\ \gamma_{SV} &= \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta + \pi_e \end{aligned} \quad (3-2)$$

상기의 식(3-2)에서 γ_{SV} : 고체의 표면장력, γ_{LV} : 액체의 표면장력, γ_{SL} : 혼합계의 계면장력, θ 는 접촉각 그리고 π_e 는 평형확산압력을 나타낸다. 여기에서 액체의 표면장력인 γ_{LV} 와 액체인 물의 접촉각은 쉽게 구할 수 있으므로 젖음성은 상기의 식(3-2)을 통해서 정량화 될 수 있다. 또한 Fowkes는 다음식(3-3)과 같이 고체나 액체의 총 표면장력(γ)은 Van der Waals forces 에 기인한 상호분자력인 분산에너지(dispersion energy; γ^d)와 극성에너지(polar energy; γ^p)의 합에 의해서 이루어진다고 주장하였다.

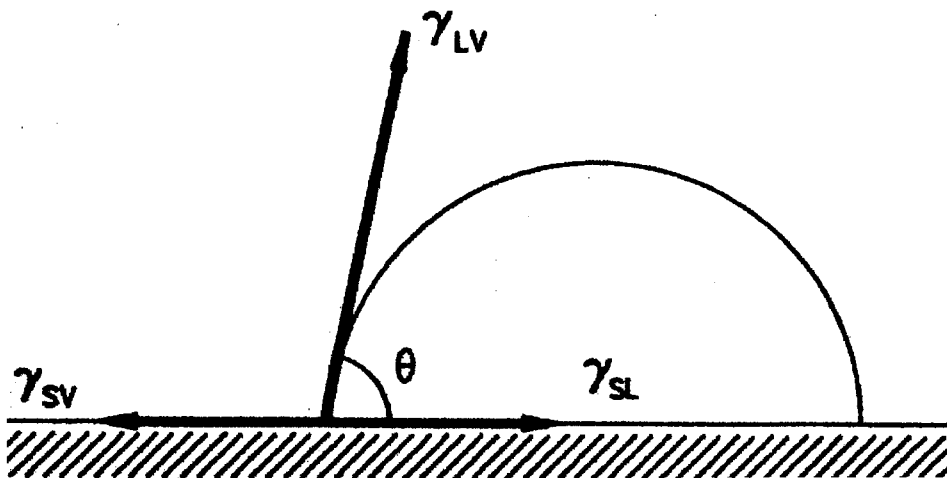
$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (3-3)$$

식(3-3)를 액체에 대해서 나타내면,

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (3-4)$$

그리고 식(3-3)을 고체(solid)에 대해서 나타내면 다음 식과 같이 표시된다.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (3-5)$$



$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta + \pi_e$$

그림 3-1-1. 접촉각과 Young's 이론

또한 Fowkes는 기하평균 접근방법을 사용하여 분산에너지만의 상호작용에 의

한 계면자유에너지(interfacial free energy)를 다음 식과 같이 나타내었다. 식(3-2)에서 γ_{SL} 는 직접 측정이 불가능하므로 다음 식으로부터 구할 수 있다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (3-6)$$

두 상간의 분산작용과 극성작용이 존재한다고 생각할 때 상호작용을 기하평균으로 나타낸다고 가정하면 식(3-6)으로 부터 다음(3-7)식과 같이 나타낼 수 있다[86].

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} - 2(\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (3-7)$$

식(3-7)과 Young-Dupre식(1)인 $\cos \theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})/\gamma_{LV}$ 로부터 기하평균식(geometric mean equation)인 다음식(3-8)를 얻을 수 있다.

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (3-8)$$

식(3-8)에서 다른 두액체에 대해서 γ_{LV}^p 의 값은 $\gamma_{LV}^p = \gamma_{LV} - \gamma_{LV}^d$ 식으로부터 계산할 수 있다. 어떤 고체표면에서 두 액체인 물(H₂O)과 methylene iodide(MI)에 관한 접촉각의 측정값으로부터 고체의 극성에너지, γ_{SV}^p 와 분산에너지, γ_{SV}^d 는 상기 식으로부터 구할 수 있다. 이 값의 합을 어떤 고체의 표면자유에너지(표면장력)라고 한다.

또한 Wu는 표면자유에너지가 낮은 고분자 표면인 경우 접촉액체의 전체 표면장력 값과 극성항 및 분산항, 그리고 접촉액체가 고체표면과 이루는 접촉각이 상관된 조화평균식(harmonic mean equation)인 식(3-9)를 제안하였다.

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_{SV}^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{4\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_{SV}^p + \gamma_{LV}^p} \quad (3-9)$$

본 연구에서는 Methylene iodide(MI)와 물(H₂O)에 대하여 측정된 접촉각과 이들의 각각의 표면장력 값을 식(3-9)에 적용하여 공중합체와 혼합물의 표면에너지 값을 산출하였다. 따라서 상기에서 언급된 기하평균 식과 조화평균 식 두 식을 사용하여 각각의 표면자유에너지 값의 차이를 조사하였다. 두 개의 식인 식(3-8)과 식(3-9) 각각의 기하평균식(geometric mean equation)과 조화평균식(harmonic mean equation)을 이용하여 접촉각 측정액인 MI와 물에 대하여 접촉각을 측정한 후 측정된 접촉각 data를 이용하여 표면장력 값을 비교해본 결과 표 3-1-1과 같이 분석되었다. 각각의 표면장력이 상호분자력인 분산에너지(dispersion energy; γ^d)와 극성에너지(polar energy; γ^p)의 차이는 있지만 총 표면자유에너지(γ)는 같은 값을 보이고 있다. 따라서 두 식은 유사한 식으로서 접촉각 측정 data로부터 표면자유에너지 값을 계산하는데 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.

표 3-1-1. 접촉각 측정액인 물과 MI의 표면장력

Wetting liquids	Purity (%)	Surface tension (dyne/cm)			Manufacturer
		Polar	Dispersion	Total	
Methylene iodide	99+	1.3*	49.5*	50.8	Aldrich
		6.7**	44.1**	50.8	
Water	18 M Ω	51.0*	21.8*	72.8	lab. prepared
		50.7**	22.1**	72.8	

* For geometric mean approximation.

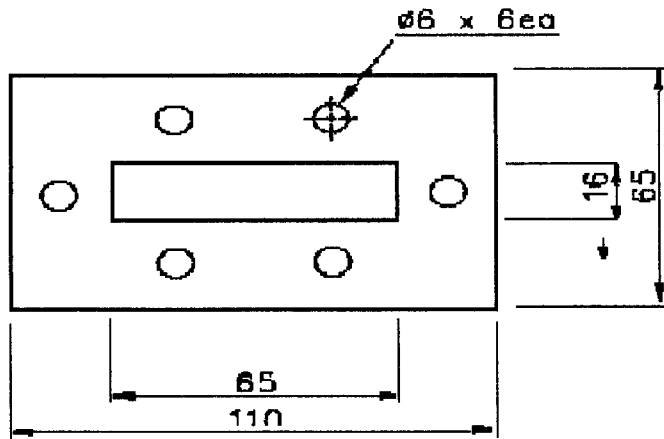
** For harmonic mean approximation.

제2절 시편제작

1. 시편제작장치

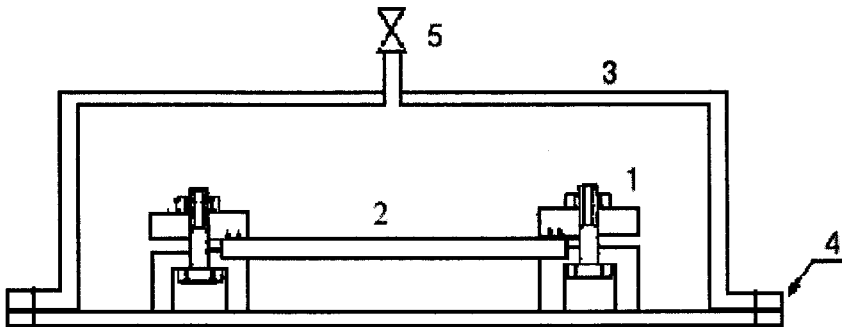
합성된 공중합체의 표면특성과 표면개질효과를 조사하기 위해서는 고체표면의 접촉각측정을 통한 표면자유에너지를 조사해야 한다. 접촉각은 공중합체로 만들어진 고체표면에 표준물질인 물(H_2O)과 MI(methylene iodide)를 각각 접촉시켜 형성된 drop 이 이루는 고체/액체계의 접촉각 크기로부터 구해진다. 접촉각 측정을 위한 고체 표면의 준비는 일정량의 고분자용액을 분취하여 필름제조장치인 용매캐스팅(solvent diecasting) 장치에 투입하고 일정시간 정치시키면 용매가 증발된 후 일정두께의 피막이 형성되는 원리를 이용하였다. 합성된 공중합체와 공중합체/PVC 혼합물의 시편제작은 각각의 용매 blend에 의한 용매캐스팅 (solvent diecasting) 방법으로 고분자피막을 제조하였다. 고분자피막 형성을 위해서 임으로 제작한 용매 캐스팅장치는 그림 3-2-1에 나타낸바와 같다. (a)는 테프론으로 만들어진 코팅장치의 평면도이고, (b)는 코팅장치의 측면도를 나타낸다. 이 수평코팅장치(유효면적 1040 mm^2 ($16\text{ mm} \times 65\text{ mm}$), 깊이 15 mm)는 피막형성용 슬라이드 유리 (Corning 2948)가 장착될 수 있도록 제작하였다. 공중합체 및 공중합체/PVC 혼합물의 피막형성은 코팅장치에 분석하고자 하는 공중합체 또는 공중합체/PVC 혼합물의 용액을 약 2 ml 정도 넣은 후 상온에서 약 3일간 방치하면 용매가 증발된 후 유리판 위에 얇은 고분자피막 즉 $0.1\sim 0.2\text{mm}$ 두께의 필름이 형성된다. 이와 같이 고분자피막이 부착된 수평코팅장치는 상온으로 유지된 진공오븐에서 24시간동안 약 20 mmHg 의 진공도로 건조시켜 용매를 철저히 제거하였다. 또한 유리판 위에 형성된 고분자피막은 유리와 함께 수평코팅 장치에서 분리시켜 접촉각을 측정하였다.

(a) Teflon diecasting mold



Unit : mm

(b) Apparatus



- 1. Teflon solvent diecasting mold
- 3. Acryl box
- 5. Niddle valve

- 2. Slide glass
- 4. Silicone gasket

그림 3-2-1. 필름성형장치의 도면

2. 피막용 유리의 세척

합성된 고분자의 접촉각을 측정하기 위해서는 미리 피막형성용 유리판을 세척하여야 한다. 또한 고분자피막을 코팅하기 위한 유리표면은 불순물이 존재하지 않는 청결한 표면을 유지해야 한다. 만약 불순물이 존재할 경우 고분자 피막의 물성변화 뿐만 아니라 측정된 접촉각에 영향을 줄 수 있다. 따라서 접촉각 측정을 위한 슬라이드 유리(slide glass)는 고분자 피막을 형성시키기 전에 다음과 같은 방법으로 표면을 처리하여 사용하였다. 먼저 유리표면의 세척액은 Aldrich사 제품의 시약급 산화크롬(Cr_2O_3)과 진한황산을 산화크롬/황산 = 1/50 (w/w)의 비율로 혼합시켜 제조한 용액을 사용하였다. 이 세척액을 사용하여 슬라이드 유리를 24 시간 동안 담근 후 탈염수로 세척하고, 다시 아세톤으로 깨끗이 닦은 후 건조기에서 24시간 동안 건조시켜 시험용 유리판으로 사용하였다. 이와 같은 세척과정을 통해서 준비된 슬라이드 유리는 유리의 표면장력이 약 200 dyne/cm를 나타내므로 표면이 깨끗이 처리된 유리표면에서 접촉용매는 완전히 젖는다. 따라서 세척된 유리표면은 접촉각이 '0'이며, 전진접촉각과 후진접촉각이 동일하였다. 이때 접촉각 측정은 dynamic contact angle analyzer (Cahn, DCA-322)와 goniometer(Rame-Hart inc., 100-series)를 사용하여 측정하였고, 표면장력 측정온도는 20 °C 에서 문헌치와 거의 유사한 값을 나타내었다.

3. 시편제작 방법

고분자 피막의 표면관찰 및 표면물성 측정을 통해서 합성된 공중합체와 공중합체/PVC 혼합물의 표면개질특성 및 표면개질효과를 조사하였다. 합성된 공중합체 및 공중합체/PVC 혼합물의 필름형성을 위한 용매는 불소실리콘 공중합체와 PVC수지에 대하여 공용매로서 용해성이 뛰어난 THF를 사용하였다. 시편제작용 공중합체 및 공중합체/PVC 혼합물의 피막형성은 일정량의 시료를 THF용매에 일정농도로 용해시켜 피막을 형성시켰다. 이미 앞서 설명한 필름코팅장치를 사용하여 시료를 용매대비 일정량씩 녹여 만든 시험용액을 약 2 ml 정도 씩 넣어 용매를 완전히 증발시키면 얇은 고분자피막(0.1~0.2mm)이 형성된다. 먼저 공중합체만의 고분자피막 형성은 용매

인 THF에 일정농도의 공중합체만을 용해시켜 상기와 같이 고분자피막을 형성시킨다. 그리고 공중합체/PVC 혼합물의 고분자 피막도 PVC기준 일정농도의 공중합체를 THF용매에 용해시켜 상기와 같은 방법으로 고분자 피막을 형성시킨다. 그 예로 공중합체 고유의 접촉각 측정을 위한 시편제작은 일정량의 THF용매대비 공중합체의 농도가 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 2.0wt.%인 용액을 각각 제조한 후 피막형성장치에 약 2ml 씩 첨가하여 고분자 피막을 제조하였다. 그리고 공중합체/PVC 혼합물의 고분자피막도 기본고분자인 PVC 대비 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 2.0wt.%의 농도로 고분자 피막용액을 만든 후 피막형성장치에 각각 약 2ml 씩 첨가하여 피막을 제조하였다. 이와 같이 형성된 고분자 피막은 상온으로 유지된 진공오븐에서 24시간동안 약 20 mmHg의 진공도로 용매를 제거하였다. 형성된 고분자피막은 유리와 함께 수평코팅장치에서 분리시켜 분석용 시료의 시편으로서 접촉각 측정장치인 goniometer(Rame-Hart inc., 100-series)에서 시료의 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정에 사용된 측정액은 일반적으로 많이 사용되는 순수한 물(H₂O)과 methylene iodide(MI)를 측정용액으로 사용하였다. 이때 물은 극성용매(polar solvent)로 사용되었고, MI는 분산용매(dispersion solvent)로 사용되었다. 이와 같이 측정된 접촉각은 앞장에서 설명한 표면자유에너지의 계산공식에 적용하여 공중합체 및 공중합체/PVC 혼합물의 표면자유에너지(surface free energy)를 계산하였다. 용매 캐스팅방법에 의해 형성된 공중합체 및 공중합체/PVC 혼합물의 피막은 표면의 평활도가 육안으로 관찰시 유리면과 같이 매우 매끈하였다. 또한 시편의 표면과 절단된 단면을 전자현미경(JEOL, JSM-840A)을 사용하여 낮은 배율에서 10,000 배까지 관찰을 실시하여 피막의 두께를 측정하였다. 형성된 고분자 피막은 표면조도 약 0.1 μm 이하의 균일한 표면을 형성하였고, 두께는 약 10 μm 정도였다. 따라서 본 실험에서 사용한 고분자 피막은 접촉각 측정을 위한 기본조건인 표면의 균일성(smoothness) 과 평편함 (flatness)을 만족하였다.

제3절 접촉각 측정

1. 접촉각 측정장치

고분자 필름의 접촉각은 최외각 고체표면의 분자배열 및 화학적 특성을 반영할 뿐만 아니라, 표면조도(surface roughness) 및 불균일성 (heterogeneity) 등에 대한 척도로서 표면에너지 분석을 위해서는 접촉각 측정이 필수적이다. 접촉각 측정방법에는 액상시료의 전진 접촉각(advancing contact angle)과 후진 접촉각(receding contact angle)을 동시에 측정할 수 있는 Wilhelmy판법과 고분자로부터 제조된 고체시료의 전진 접촉각(advanced contact angle)만을 측정할 수 있는 정착유적(Sessile drop)방법이 사용되었다. Wilhelmy판법은 미국 Cahn Instruments사 제품으로 모델 DCA-322장치를 사용하였고, 정착유적 방법은 나선형 주사기 (바늘의 게이지수 : 22) 와 광조사기 (illuminator) 가 부착된 goniometer (Rame-Hart inc., 100-series) 를 사용하였다.

Wilhelmy판법과 정착유적(Sessile drop) 방법에 의한 접촉각 측정 메카니즘은 각각 그림 3-3-1에 나타낸바와 같다. (a)는 Wilhelmy 판법의 측정 메카니즘을 나타내고, (b)는 정착유적(Sessile drop) 방법의 측정 메카니즘을 나타낸다. Wilhelmy판법은 두께와 면적이 일정한 측정용 그라스판을 측정액 속에 접촉시켜 그림 3-3-2의 메카니즘에 의해 측정시료의 전진 접촉각을 측정하고, 다시 유리판을 후진시켜 시료의 후진 접촉각을 측정함으로써 액체의 접촉각과 표면장력을 동시에 측정할 수 있는 장치이다. 그리고 정착유적법(Sessile drop)은 측정하고자 하는 고분자를 용매에 용해시켜 앞서의 시편제작장치에 따라 제조된 고체표면의 접촉각을 측정할 수 있는 장치이다. 그림 3-3-2의 측정 메카니즘 (b)와 같이 고분자필름표면에 접촉액을 떨어뜨려 형성된 drop의 접촉각을 측정하였다. 정착유적(Sessile drop)방법에 의한 접촉각 측정액은 일반적으로 액체인 MI(methylene iodide)와 물(H₂O)을 사용하여 접촉각을 측정한다. 또한 접촉액인 물과 MI에 대해 각각 5개의 유적에서 측정된 측정결과를 평균하여 접촉각으로 사용하였다.

본 연구에서는 합성된 공중합체의 고유접촉각과 공중합체/PVC 혼합물의 접촉각

을 정착유적 방법에 의해 각각 측정하였고, 측정된 접촉각 data를 사용하여 공중합체의 고유표면자유에너지 및 공중합체/PVC 혼합물의 표면자유에너지를 각각 산출하여 합성된 공중합체 및 공중합체/PVC 혼합물의 표면개질 특성과 표면개질효과를 조사하였다. 본 연구에서 실험에 사용된 Wilhelmy판법에 의한 접촉각 및 표면자유에너지의 측정장치의 전면을 그림 3-3-3에 나타내었다. 또한 정착유적(Sessile drop) 방법에 의한 고분자피막의 접촉각 측정장치의 전면은 그림 3-3-4에 나타내었다.

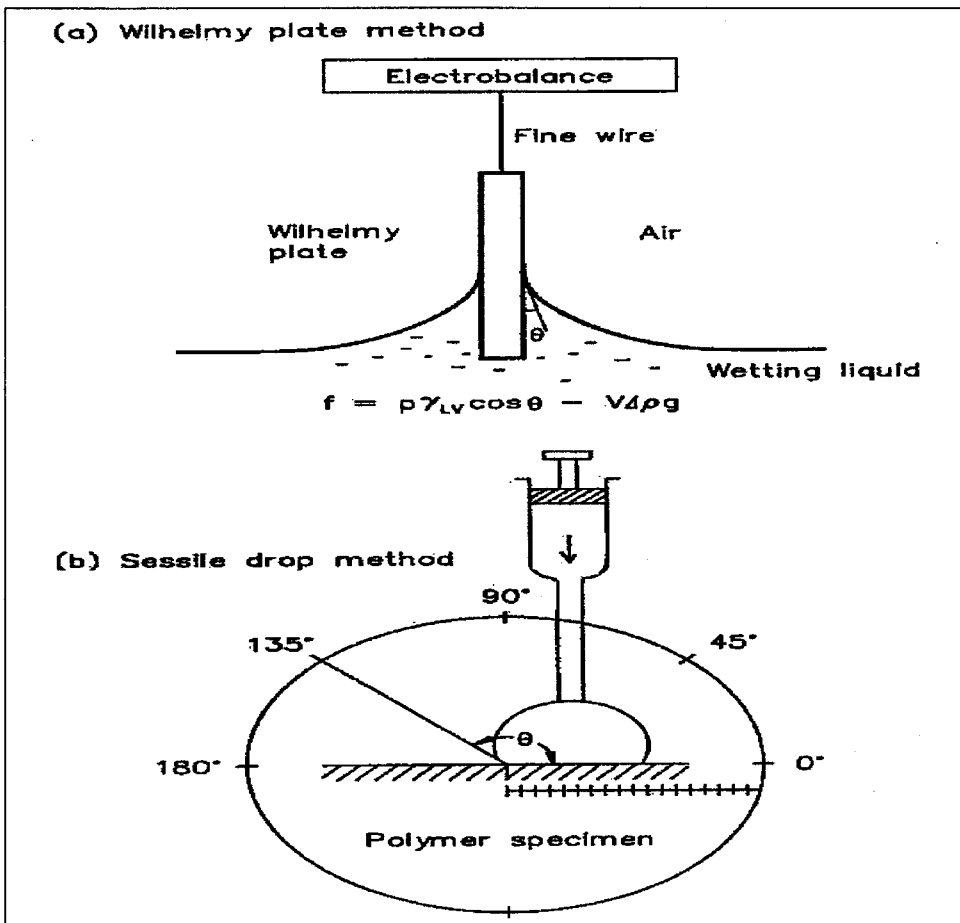


그림 3-3-1. 접촉각과 표면장력 측정 매카니즘((a) wilhelmy plate 법, (b) sessile drop 법)

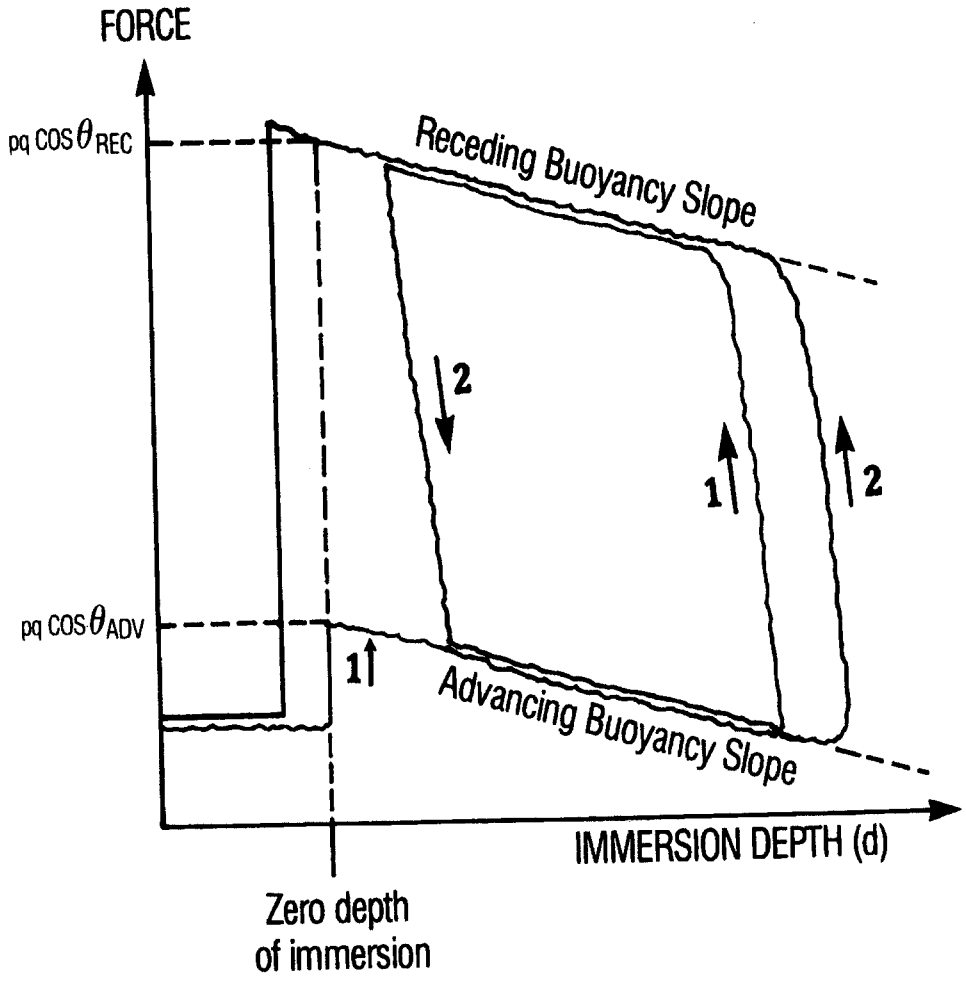


그림 3-3-2. wilhelmy plate 법의 전진각과 후진각 측정이론

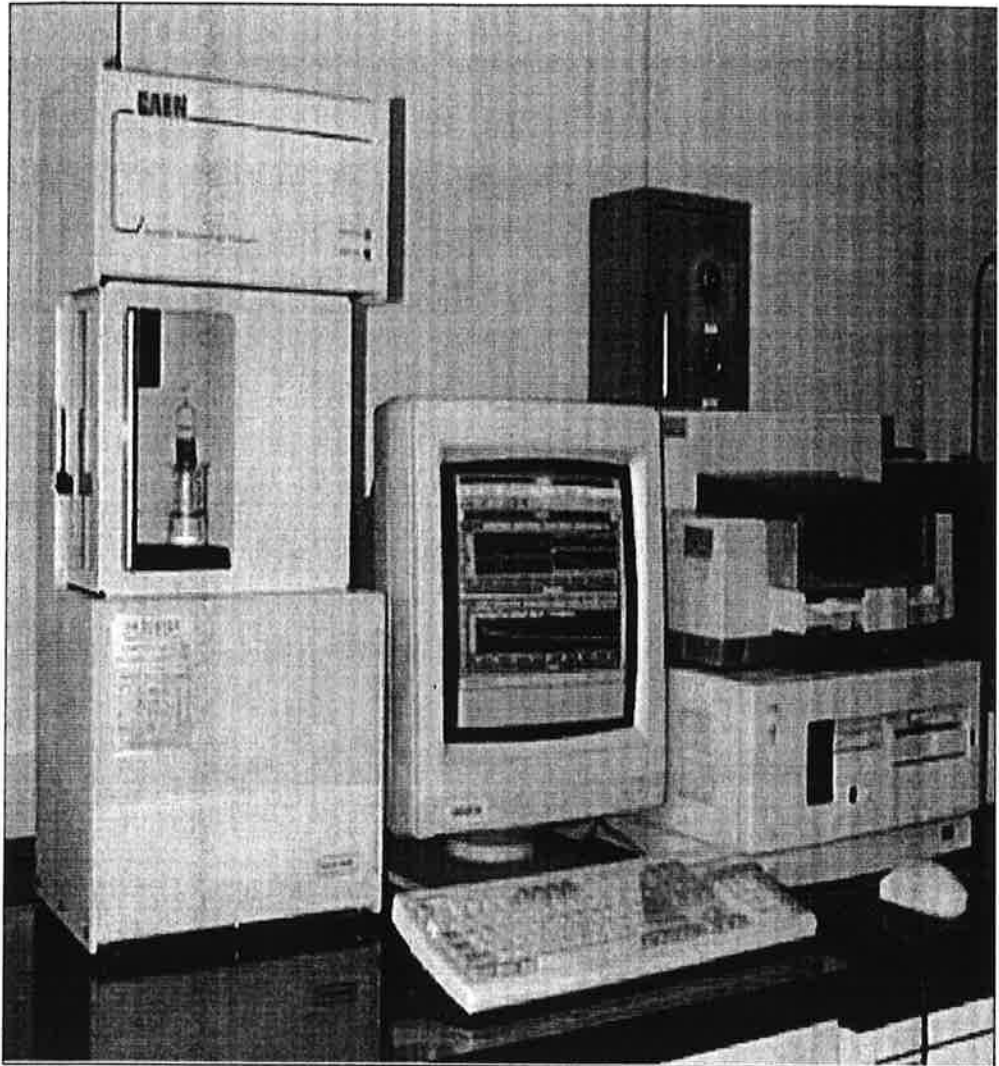


그림 3-3-3. DCA-322 접촉각 측정장치(wilhelmy plate 법)

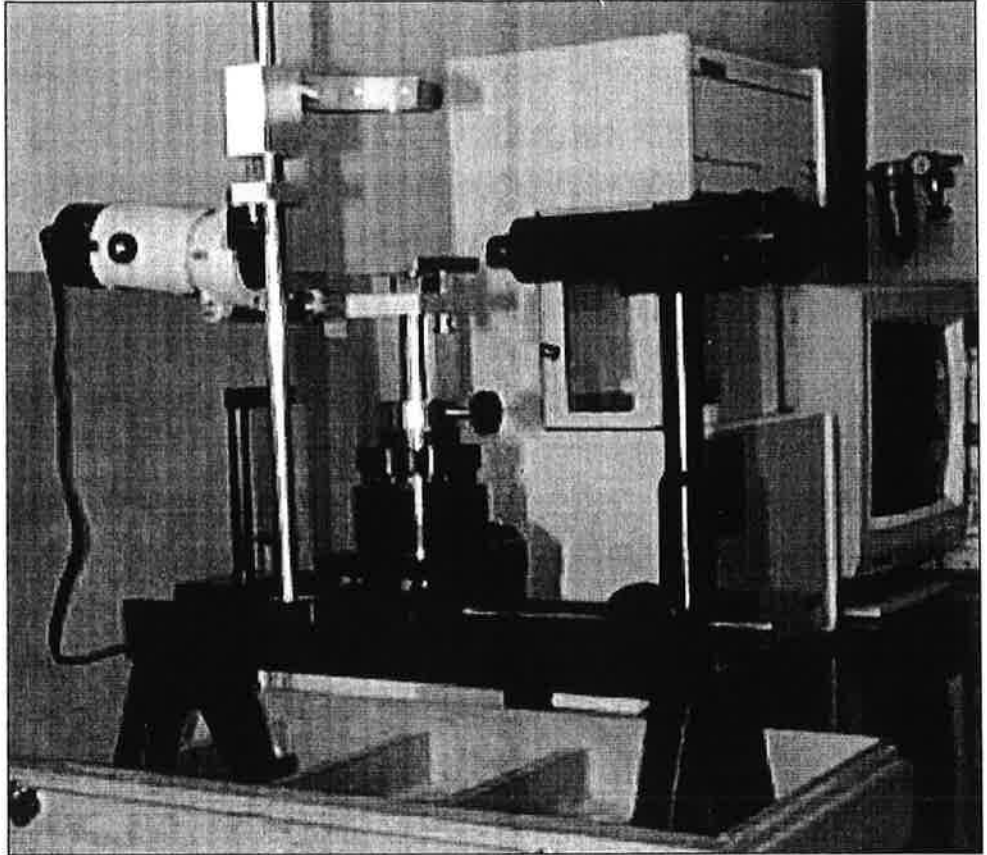


그림 3-3-4. Goniometer에 의한 접촉각 측정 장치(sessile drop 법)

2. 정착유적(sessile drop) 방법에 의한 접촉각측정

본 실험에서는 정착유적(sessile drop) 방법에 의한 공중합체 및 공중합체/PVC 혼합물의 전진접촉각을 측정하였다. 전진 접촉각(advanced contact angle)의 측정은 나사형 주사기 (바늘의 게이지수 : 22) 와 광조사기 (illuminator)가 부착된 goniometer (Rame-Hart inc., 100-series)를 사용하였다. 유적이 작고 표면이 불균일 할 때 나타나는 접촉각 상이현상을 피하기 위해서 유적의 지름은 5~7 mm 를 유지 하였다. 열린계(open laboratory)에서 정착유적 법에 의한 전진접촉각 측정방법을 요

약하면 다음과 같다.

- 1) 측정실의 온도를 약 20-25 °C 로 유지한다.
- 2) 시편을 고정대에 올려 놓고 수평을 맞춘다.
- 3) 시편의 상부에 있는 나사형 주사기로 접촉액체인 물(H₂O)방울을 떨어뜨려 물의 drop을 형성시킨다. 이때 glass에 코팅된 표면이 소수성 일수록 물은 원에 가까운 drop이 형성되고, 친수성 일 수록 표면흡수에 의한 확산현상으로 drop이 작아진다.
- 4) 유리판 위에 형성된 측정액인 물 drop의 접촉각을 정확히 읽는다.
- 5) 다시 소량의 유적을 기존의 유적에 적가한 후 2~3 초내에 전진 접촉각을 다시 측정한다.
- 6) 상기와 같은 조작을 같은 시료에서 반복적으로 5회 이상 측정하고 측정된 접촉각의 평균값을 물에 대한 고분자 표면에서의 전진 접촉각으로 한다.
- 7) 상기와 같은 2)~6)의 조작을 MI에 대해서도 실시한다.
- 8) 상기의 물과 MI로부터 얻어진 접촉각 data를 사용하여 제3장에서 나타낸 조화평균식 또는 산술평균 식으로부터 표면자유에너지를 계산한다.

상기와 같은 방법으로 주사기에서 소량씩 더해지는 유적의 연속된 접촉각이 거의 같은 값을 보일 때 그 값을 접촉각으로 정하였다. 각각의 시편/접촉액체에 대해 5 개의 유적에서 측정된 접촉각을 평균하여 시료의 접촉각으로 사용하였다. 또한 한 개의 시료로부터 여러 개의 시편을 만들어 같은 조작을 반복적으로 수행함으로써 오차를 최대한 줄일 수 있도록 하였다. 그리고 측정된 접촉각 data의 평균값을 사용하여 표면자유에너지를 계산하였다.

제 4 장 공중합체의 분석

제1절 반응물의 GC분석

본 연구에서 합성된 랜덤(random) 공중합체, 블록(block) 공중합체 및 그래프트(garft) 공중합체의 합성반응에서 반응시간에 따라 합성된 생성물의 농도분석과 단량체들의 농도변화를 조사하였다. 특히 불규칙공중합 합성반응에서는 단량체로 사용된 주단량체인 FA와 공단량체인 SiMA의 전환율로부터 최적공중합 반응시간을 결정하였다. 즉 공중합체 합성반응의 반응전 반응물의 농도분석과 일정시간 반응시킨 후 단량체들의 미반응량을 GC분석기인 HP5890 series II를 사용하여 농도분석을 수행하였다. GC분석에 사용한 column은 비극성(nonpolar) column인 OV-1을 사용하였고, oven온도는 50~250℃까지 온도를 증가시켜 분석하였다. GC분석에 사용한 상세한 분석조건은 표 4-1-1에 나타낸 바와 같고 분석에 사용한 GC분석기 및 Integrator의 전면 사진을 그림 4-1-1에 보였다.

표 4-1-1. 반응물의 GC분석조건

GC Condition	Analysis Condition
Oven Temp(℃)	50-250
Injection Temp(℃)	250
Detector Temp(℃)	320
Detector	FID
Burning Gas	H ₂ /Air
Carrier Gas	N ₂
GC Column	OV-1

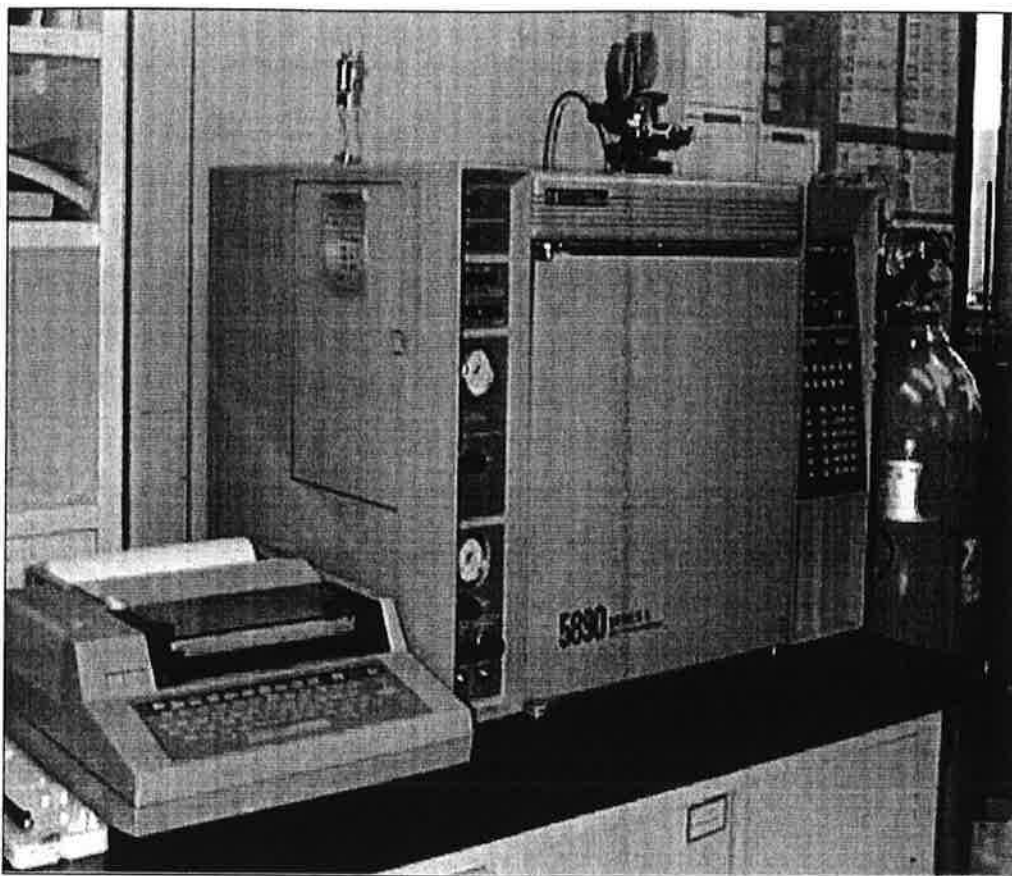


그림 4-1-1. 반응물의 GC분석기(HP5890 series II).

제2절 공중합체의 GPC분석

본 연구에서는 합성된 불소-실리콘 공중합체인 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 및 그래프트 공중합체 각각의 분자량을 분석하였다. 그리고 블록공중합체와 그래프트 공중합체의 경우는 중간생성물들의 분자량을 분석하여 반응조건결정에 사용하였다. 분석방법은 합성된 공중합체들을 일정량(약0.06wt. %) 씩을 각각 용매인 THF에

용해시켜 분자량 분석용 시료용액으로 사용하였다. 합성된 공중합체들의 분자량 분석은 Waters (Waters, R-401 ALC/GPC)사 및 삼성항공/Shodex사의 장치로 구성된 GPC를 사용하여 분석하였다. 또한 분석에 사용된 GPC column은 Waters사 제품의 기준물질인 polystyrene (PS)을 사용하였고, 분석에 사용한 GPC 분석조건은 표 4-2-1와 같다. 그리고, 분자량 분석장치의 전면사진은 그림 4-2에 보인바와 같다.

표 4-2-1. GPC 분석조건

Column	Styragel HR1-2-3-5E (Waters)
Solvent	THF
Temperature (℃)	35
Flow rate (mL/min)	1.0
Detector	Refractive Index(RI) (Model : Shodex RI-71)
Calibration	Polystyrene (Shodex SL-105)

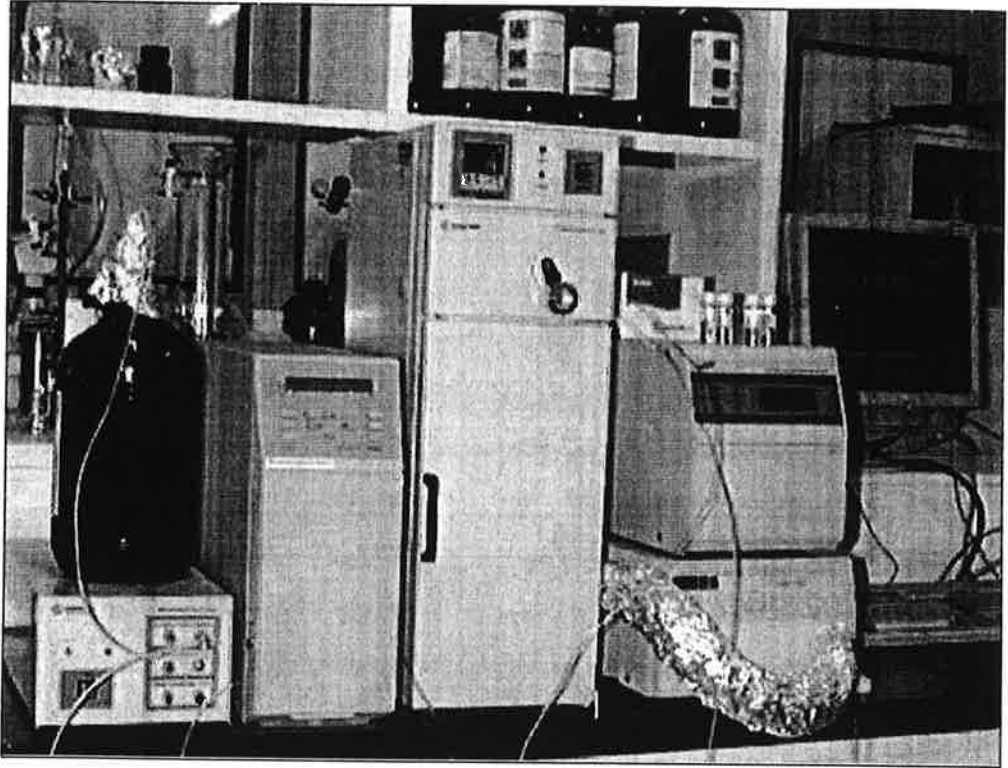


그림 4-2-1. 공중합체 분자량 측정을 위한 GPC분석기

제3절 공중합체의 구조분석

1. 공중합체의 FT-IR분석

불소실리콘 공중합체인 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 및 그래프트 공중합체 합성의 중간체와 공중합체의 합성여부 및 분자구조를 확인하기 위해서 FT-IR(fourier transform infrared spectroscopy)분석을 수행하였다. 불소-실리콘계 공중합체가 구성하고 있는 각각의 불소 함유기, 실리콘 함유기 및 카본 함유기들의 IR스펙트럼을 조사하였다. 분석에 사용한 FT-IR 분석기는 digilab division FTS 165(USA, Bio-Rad

Co.)와 system 2000을 사용하였으며, KBr pellet(UK, Perkin Elmer Co.)을 사용하여 분석하였다.

2. 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 분석

불소실리콘 불규칙, 블록 및 그래프트 공중합체 합성의 중간체와 합성된 공중합체들의 합성여부, 공중합체를 구성하는 단중합체들이 갖는 proton 함유여부, 그리고 공중합체들의 합성 및 정제의 적절성 여부를 전체적으로 파악하기 위해서 $^1\text{H-NMR}$ (nuclear magnetic resonance spectroscopy) 분석을 수행하였다. 분석에 사용된 기기는 Bruker AMX 300/500를 사용하여 분석하였다. 또한 분석에 사용된 $^1\text{H-NMR}$ 용 분석용매로는 실리콘 화합물인 TMS(tetramethylsilane)가 함유되지 않은 Chloroform-d(CDCl_3 : 100 atom %) 용매를 사용하여 분석하였다.

제4절 공중합체의 상용성분석

1. 공중합체/PVC 혼합물의 DSC분석

합성된 불소실리콘 random 공중합체, block 공중합체 및 graft 공중합체들은 모두 과량의 불소기가 함유되어 있어 분자량이 큰 고분자일 경우 다른 고분자와 혼합될 경우 불소기들의 표면배향성 때문에 공중합체/PVC수지의 혼합물에서 혼합에 따른 혼화성(miscibility) 및 상용성(compatibility)이 좋지 않은 특성을 보인다. 특히 이러한 특성은 불소공중합체의 높은 소수성 때문이다. 따라서 공중합체의 첨가농도의 조절 및 분자량의 조절 등을 통해서 두 고분자간의 혼합에 따른 물성을 조사하였다. 일반적으로 두 고분자가 잘 혼합되었는 지의 여부는 DSC(Differential Scanning Calorimeter)분석을 통한 고분자의 유리전이온도(T_g)를 조사함으로써 확인할 수 있다. 만약 두 고분자의 상용성과 혼화성이 좋은 경우 혼합된 두 고분자는 한 개의 유리전이온도를 나타낼 것이고, 상용성과 혼화성이 좋지 않을 경우 고분자 혼합물은 2개의

유리전이온도를 나타낸다. 이러한 물성을 확인하기 위해서 불소실리콘 공중합체와 PVC수지가 일정농도로 혼합된 혼합물의 DSC분석을 수행하였다. 유리전이온도(Tg)의 분석에 사용된 DSC분석기는 모델 DuPont 2100을 사용하였다.

2. 공중합체/PVC 혼합물의 SEM분석

일반적으로 두 고분자가 잘 혼합되었는지의 여부와 표면배향성을 갖는지의 여부는 SEM(Scanning Electron Microscopy)분석을 통한 표면관찰로부터 확인할 수 있다. 만약 두 고분자가 잘 혼합되지 않는다면 표면과 단면에서 두 고분자가 상분리되는 현상을 보일 것이다. 그러나 두 고분자가 잘 혼합된다면 SEM분석에서 필름의 표면과 단면이 혼화성(miscibility)과 상용성(compatibility)이 좋은 현상을 보일 것이다. 불소실리콘 공중합체와 PVC와의 혼합물로 제조된 필름의 SEM분석은 일본 JEOL사의 JSM-840A를 사용하여 분석하였다. 합성된 공중합체들의 상용성 분석을 위한 시편의 제조는 PVC수지에 불소실리콘 공중합체를 일정 농도로 첨가 용해한 후 상기의 제3장에서 설명한 시편제작 방법과 동일한 방법으로 제작하였다. 제조된 필름의 표면과 단면상태를 SEM분석을 통해서 관찰하였다.

제5절 공중합체의 XPS 분석

불소실리콘 공중합체인 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 및 그래프트 공중합체를 각각 기본고분자인 PVC수지에 혼합(blending)하여 혼합물로부터 제조된 고분자표면에서 극소수성을 갖는 불소기 및 실리콘기들이 갖는 원소들의 표면분포 여부를 XPS(ESCA)분석을 통해서 확인하였다. 일정농도의 공중합체를 PVC수지에 첨가하여 용해한 후 용매가공(solvent-diecasting)하여 필름을 제조하였다. 제조된 필름의 표면에서 불소 및 실리콘 함유기들이 갖는 대표적 원소들인 불소(F), 탄소(C), 규소(Si), 질소(N) 및 산소(O)등의 농도분포를 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)분석을

통해서 조사하였다. 특히 PVC 필름표면에서의 불소기 및 실리콘기들이 갖는 원소들의 함유농도는 표면으로부터의 깊이에 따른 측정각(take-off angle)인 5°, 10°, 20°, 40, 60° 및 90° 에서 각각 측정하였다. 분석에 사용한 분석기는 V.G. Scientific LTD, ESCA LAB MKII spectrometer(ALK α X-ray source) 와 120W(12kV and 10mA)로 분석하였다. 또한 Al anode voltage는 15KeV이며, 이때 사용한 필라멘트 전류는 20mA, 분석동안에 spectrometer의 압력은 진공도 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ mmHg 로 유지되었다.

제 5 장 실험결과 및 고찰

제1절 랜덤공중합체

1. 랜덤공중합체의 합성

불규칙 공중합체(random copolymer)의 합성반응은 주단량체인 FA, 공단량체인 SiMA 및 내구성 증대효과를 갖는 가교제인 VDC를 사용하여 자유라디칼(free radical) 중합반응에 의해서 수행되었다. 이 반응에서 단량체들의 반응몰비는 FA/SiMA/VDC를 6/2/2 로 하여 반응온도 60℃에서 반응시간을 50시간으로 고정하여 불규칙 공중합체의 합성반응을 수행하였다. 합성된 불규칙공중합체들의 합성조건과 합성결과를 표 5-1-1에 나타내었다. 합성결과 각 공중합체들의 반응조건을 일정하게 유지하여 합성한 결과 random 공중합체들의 회수율은 88~93wt.%를 나타내었다.

표 5-1-1. 랜덤공중합체의 합성조건 및 수율

Random Copolymers	Mole Ratio	Reaction conditions		Yield (wt.%)
		Time (hr)	Temp. (℃)	
PFA-r-PSiMA	FA/SiMA = 3/1	50	60	90~93
PFA-r-PVMS	FA/VMS= 3/1	50	60	89~90
PFA-r-PVES	FA/VES= 3/1	50	60	88~90

● Solid content(FA + SiMA) = 20wt.% of MEK.

2. 랜덤공중합체의 반응시간결정

불규칙 공중합체의 합성반응은 반응온도 60℃에서 반응시간을 90시간까지 자유 래디칼 중합반응을 진행시켜 주단량체인 FA와 공단량체인 SiMA가 최대전환율 (maximum conversion)을 나타내는 시간을 최적중합반응시간으로 결정하였다. 중합반응시간에 따른 미반응 단량체들의 농도변화를 GC분석을 통해서 추적하였다. 그림 5-1-1에 GC분석을 통해서 조사된 반응시간에 따른 단량체인 FA와 SiMA의 전환율 (conversion) 변화추이를 나타내었다. 중합반응시간이 50시간까지는 단량체인 FA와 SiMA의 전환율이 거의 직선적으로 증가하고 있으나, 반응시간이 50~90시간까지는 미반응 단량체들의 전환율(conversion)의 증가속도가 일정하게 유지되었다. 이때 단량체인 FA 및 SiMA의 최대 전환율은 약 96%를 나타내고 있어 두단량체의 최적반응시간은 약 50시간 정도가 타당한 것으로 조사되었다. 이 반응에서 반응성이 큰 FA의 전환율이 SiMA의 전환율 보다 약간 높게 나타나고 있어 주단량체인 FA가 공단량체인 SiMA보다 반응성이 더 크다는 것을 알 수 있다. 따라서 이하의 불규칙 공중합체의 합성반응에서는 반응시간을 50시간으로 고정하여 중합반응을 수행하였다.

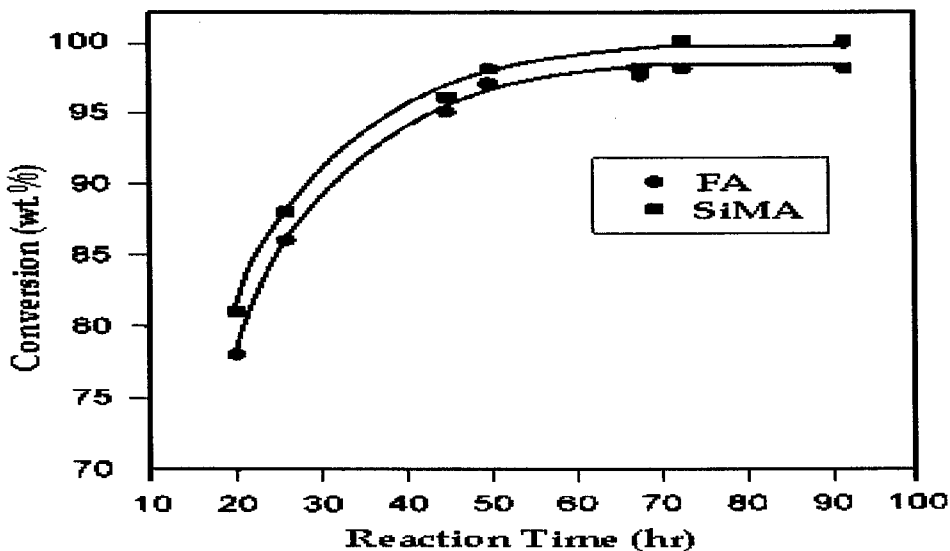


그림 5-1-1. FA 및 SiMA의 전환율

3. 랜덤공중합체의 최적공단량체선정

불규칙 공중합체 합성반응의 불소계 주단량체인 FA, 실리콘계 단량체들인 SiMA, VTMS 및 VTES 등을 사용하여 여러 가지 불소실리콘 불규칙 공중합체들을 합성하였다. 이때 분자량 조절제로는 DT(1-dodecanethiol)를 1.6wt.% 사용하였다. 그리고 단량체들의 반응몰비(FA/SiMA)가 3/1에서 반응온도 60°C, 반응시간 50시간의 반응조건에서 PFA-r-PSiMA 불규칙 공중합체를 합성하였다. 또한 공단량체인 SiMA 대신에 VTMS 및 VTES등을 사용하여 같은 반응조건하에서 각각 PFA-r-PVMS 및 PFA-r-PVES의 불규칙 공중합체를 합성하였다. 이때 합성된 불소실리콘 불규칙 공중합체들인 PFA-r-PSiMA, PFA-r-PVMS 및 PFA-r-PVES 등 각각의 공중합체들은 수평균 분자량(Mn)은 10,000이하에서 합성되었다. 합성된 공중합체들의 접촉각 측정을 통해서 공중합체가 갖는 고유표면자유에너지를 각각 조사하여 표면특성이 가장 우수한 단량체를 최적공단량체로 선정하였다.

합성된 불규칙 공중합체들의 고유접촉각 및 고유표면자유에너지를 각각 조사하여 표 5-1-2에 나타내었다. 실험결과 각각의 불규칙 공중합체들의 평균분자량에 대한 공중합체 고유의 접촉각을 정착유적(sessile drop) 방법으로 측정하여 각 공중합체들이 나타내는 고유표면자유에너지를 비교하였다. 측정결과 불소실리콘 불규칙공중합체들의 고유접촉각은 표준 측정액인 물(H₂O)에 대해서 각각 116~117.9° 범위로 측정되었고, MI(methlene iodide)에 대해서는 각각 87.7~99.6° 범위에서 측정되었다. 또한 이들 접촉각 data를 사용하여 조화평균식 또는 산술평균식으로부터 산출된 불규칙 공중합체인 PFA-r-PSiMA, PFA-r-PVMS 및 PFA-r-PVES 각각의 고유 표면자유에너지값은 8.85, 8.95, 11.79 dyne/cm 으로 계산되었다. 실험결과 불소실리콘 공중합체중 고유표면자유에너지 값이 가장 낮은 불규칙 공중합체는 PFA-r-PSiMA 인 것으로 분석되었다. 따라서 본 실험에서는 PFA-r-PSiMA 공중합체 합성의 공단량체인 SiMA를 최적공단량체로 선정하여 이하에서는 PFA-r-PSiMA 공중합체의 합성과 합성된 PFA-r-PSiMA 공중합체의 물리적 특성 및 표면개질효과에 관하여 집중적으로 연구하였다. 또한 PFA-r-PSiMA 공중합체의 고유표면자유에너지는 지금까지 알려진 불소계 고분자중 가장 낮은 고유표면자유에너지를 갖는 것으로 알려진 불소수지인

PTFE(18~20 dyne/cm) 보다 훨씬 낮은 값을 보여주고 있어 표면특성 및 표면개질효과가 가장 우수한 불규칙 공중합체로 평가되었다.

표 5-1-2. 랜덤공중합체의 접촉각 및 고유표면자유에너지

Fluorosilicone random copolymers	Molecular weight of copolymers		Inherent contact angles*		Inherent surface free energy (dyne/cm)
	Mn (ave.)	Mw (ave.)	water (deg.)	MI (deg.)	
PFA-r-PSiMA	5,300	10,200	117.9	99.6	8.85
PFA-r-PVMS	8,700	18,500	117.2	96.7	9.98
PFA-r-PVES	6,700	9,500	117.0	87.7	11.79

* Test film synthesis : random copolymer(1.0wt%)/THF

● 최적공중합체 → PFA-r-PSiMA, ● 최적공단량체 → SiMA가 선정됨.

4. 랜덤공중합체의 분자량과 고유표면에너지

합성된 불규칙 공중합체들의 분자량은 고분자의 표면물성과 표면특성 파악에 있어 매우 중요한 변수이다. 본 실험에서는 불소실리콘 PFA-r-PSiMA 공중합체가 분자량 크기에 따라 표면물성과 표면개질특성에 어떠한 영향을 미치는가를 고찰하였다. 특히 불소실리콘 불규칙 공중합체중 가장 표면에너지 값이 낮고 표면특성이 우수한 것으로 평가된 PFA-r-PSiMA 공중합체의 분자량변화에 대하여 검토하였다. 합성된 PFA-r-PSiMA 공중합체는 단량체들의 반응몰비인 FA/SiMA/VDC 를 6/2/2에서 합성하였고, 분자량 조절제로서 고리전달체(CTA : chain transfer agent)인 DT(1-Dodecanethiol; CH₃(CH₂)₁₁SH)의 농도변화를 통해서 분자량을 조절하였다. 분자

량조절제인 DT의 농도는 사용된 단량체(FA+SiMA)량의 1.60~4.58wt%에서 변화되었고, 반응온도 60°C, 반응시간 50시간에서 불규칙 공중합 실험을 수행하였다. 상기의 반응조건에서 DT의 농도변화에 따라 합성된 PFA-r-PSiMA 공중합체의 분자량을 GPC로 분석하여 그림 5-1-2에 나타내었다. GPC분석결과 수평균분자량(Mn)이 1,900~5,300 범위이고, 무게평균분자량(Mw)은 2,700~10,000 범위에서 올리고머(oligomer) 정도의 공중합체가 합성되었다. 또한 합성된 불규칙공중합체인 PFA-r-PSiMA의 분자량분포(molecular weight distribution)를 나타내는 다분산계수(polydispersity : Mw/Mn)는 1.40~1.90로 분석되어 어느 정도 균일한 분자량분포를 갖는 것으로 분석되었다. 합성된 PFA-r-PSiMA 공중합체는 분자량 조절제인 CTA의 농도가 1.60wt%에서 4.58wt%까지 증가됨에 따라 분자량이 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 합성된 PFA-r-PSiMA 공중합체의 분자량변화에 대한 각각의 공중합체가 갖는 고유표면자유에너지의 변화를 조사하여 그림 5-1-3에 나타내었다. 합성된 공중합체는 무게 평균분자량이 증가할수록 거의 직선적으로 고유표면자유에너지가 감소하는 경향을 보여주고 있다. 즉 PFA-r-PSiMA 공중합체의 무게평균분자량(Mw)이 10,000인 경우 고유표면자유에너지는 약 9.0 dyne/cm 정도를 나타내었고, Mw이 2,000 정도의 경우에는 약 22 dyne/cm 의 값을 보여주고 있다. 따라서 합성된 PFA-r-PSiMA 공중합체는 분자량이 증가할수록 공중합체가 갖는 고유표면자유에너지는 감소한다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 소수성이 가장 낮은 것으로 알려진 불소계 고분자수지인 PTFE의 고유표면자유에너지는 18~20 dyne/cm 정도를 나타낸다. 그러나 합성된 공중합체의 분자량이 증가할수록 소수성이 크고 표면개질효과는 좋지 만, 다른 고분자와 혼합될 경우 두 고분자의 혼화성(miscibility)과 상용성(compatibility) 면에서는 불리한 것으로 알려지고 있다. 따라서 합성된 공중합체가 우수한 표면특성을 나타내기 위해서는 분자량조절이 매우 중요하고, 두 고분자가 좋은 상용성과 혼화성을 유지할 수 있는 분자량 범위의 선택이 중요하다. 또한 두 고분자의 혼화성과 상용성을 증대시키기 위해서는 합성된 공중합체에 상용성과 접착성이 좋은 SiMA농도를 증가시키는 방법이 있으나 본 연구의 불규칙 공중합체의 합성에서는 분자량 변화에 의한 방법만을 조사하였다.

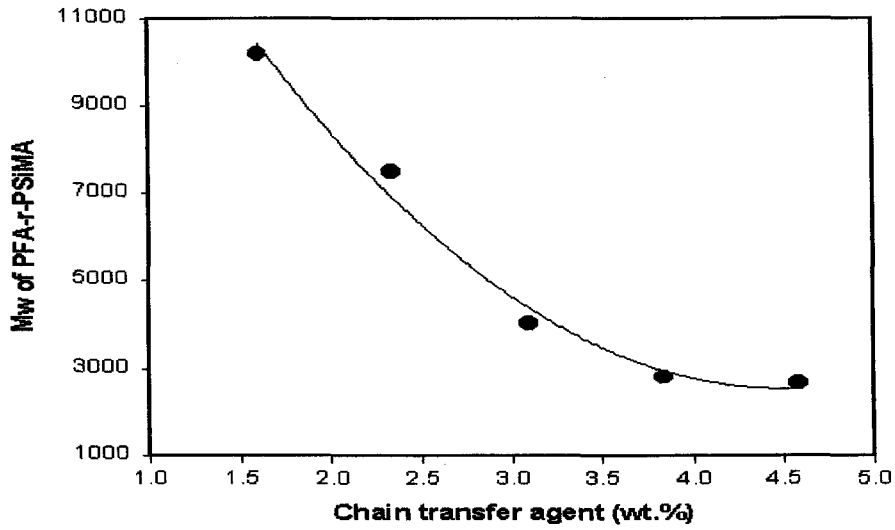


그림 5-1-2. 랜덤공중합체의 분자량변화

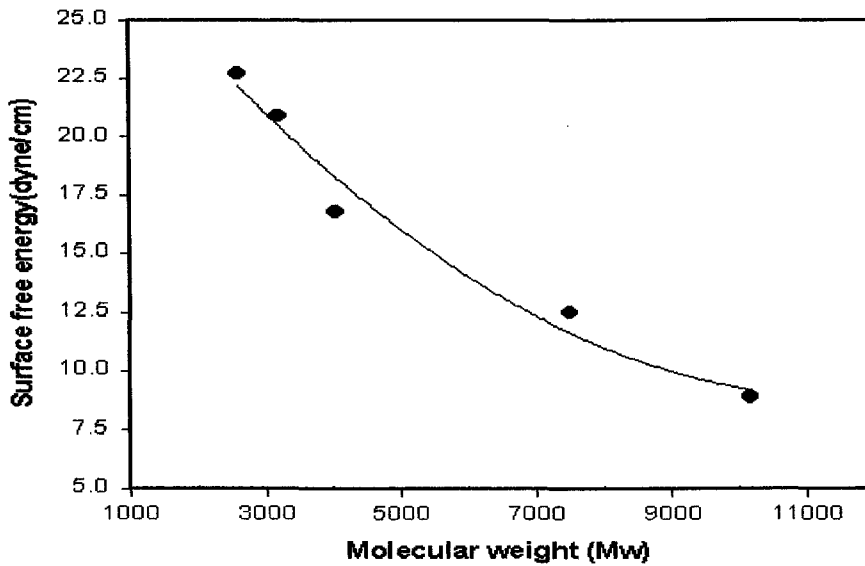


그림 5-1-3. 랜덤공중합체의 고유표면자유에너지

5. 랜덤공중합체의 물성분석

가. 랜덤공중합체의 FT-IR 분석

불소실리콘 불규칙 공중합체인 PFA-r-PSiMA의 합성여부를 확인하기 위해서 FT-IR분석을 수행하였다. 불규칙 공중합체 합성반응의 주단량체인 FA는 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 의 구조를 갖는 과불소화합물이며, 공단량체인 SiMA는 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$ 의 구조를 갖는 실리콘화합물이다. 그림 5-1-4에 불소실리콘 PFA-r-PSiMA 공중합체합성의 단량체들인 FA 및 SiMA의 FT-IR 분석 결과를 각각 나타내었다. PFA-r-PSiMA 공중합체합성의 주단량체인 FA의 경우 파장 $1100\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 부근에서는 FA에서 유래된 주피크인 C-F스트래칭(CF_2 , CF_3)이 매우 강하게 나타나고 있고, 파장 1740 cm^{-1} 에서는 에스터기인 C=O스트래칭이 강하게 나타나고 있다. 그리고 파장 $2800\sim 2950\text{ cm}^{-1}$ 에서는 탄화수소인 C-H 스트래칭(CH_2 , CH_3)이 나타나고 있다. 또한 PFA-r-PSiMA 공중합체합성의 공단량체인 SiMA의 경우 파장 $2800\sim 2950\text{ cm}^{-1}$ 에서는 탄화수소인 C-H 스트래칭(CH_2 , CH_3)이 강하게 나타나고 있으며, 파장 1740 cm^{-1} 에서 에스터기인 C=O 스트래칭이 강하게 나타나고 있다. 또한 파장 $800\sim 850\text{cm}^{-1}$ 및 $1000\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 에서는 SiMA에서 유래된 Si-O 및 Si-C 스트래칭이 나타나고 있다. 이와 같이 단량체로 사용된 FA 및 SiMA가 함유하고 있는 관능기들의 주 피크가 각 파장에서 뚜렷하게 나타나고 있다.

또한 주단량체인 FA와 공단량체인 SiMA로부터 합성된 PFA-r-PSiMA 공중합체의 FT-IR 분석결과를 그림 5-1-5에 나타내었다. 파장 $1100\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 부근에서는 주단량체인 FA에서 유래된 C-F스트래칭(CF_2 , CF_3)이 매우 강하게 나타나고 있다. 그리고, 파장 $2800\sim 2950\text{ cm}^{-1}$ 에서는 FA 및 SiMA에서 유래된 탄화수소인 C-H스트래칭(CH_2 , CH_3)이 나타나고 있으며, 1740 cm^{-1} 에서도 FA 및 SiMA에서 유래되는 에스터기인 C=O스트래칭이 강하게 나타나고 있다. 또한 파장 $800\sim 850\text{cm}^{-1}$ 및 $1000\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 에서는 공단량체인 SiMA에서 유래된 Si-O 및 Si-C의 스트래칭이 각각 강하게 나타나고 있다. 그리고 파장 $2450\sim 2560\text{ cm}^{-1}$ 에서는 분자량조절제(CTA)인 DT(1-Dodecanethiol; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$)에서 유래된 멀캅토기인 S-H스트래칭이 소량 나

타나고 있다. 이와 같이 합성된 불소실리콘 PFA-r-PSiMA 공중합체는 동일한 고분자 내에 단량체인 SiMA와 FA에서 유래된 각 함유기들이 모두 함유되어 있어 두 단량체로부터 불규칙 공중합체가 잘 합성되었음을 알 수 있다.

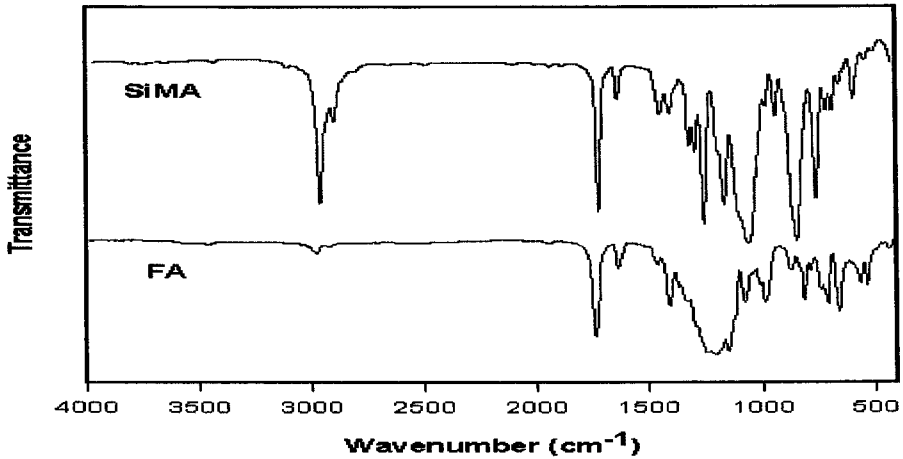


그림 5-1-4. 단량체 FA 및 SiMA의 FT-IR 스펙트럼.

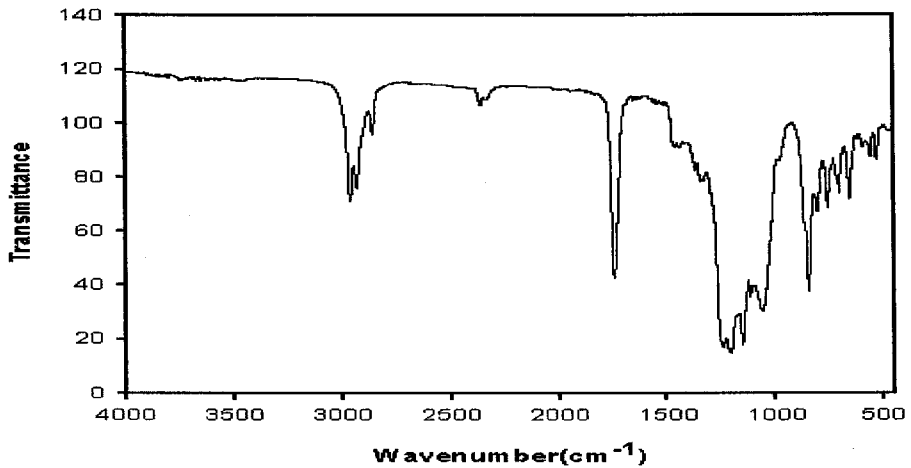


그림 5-1-5. 랜덤공중합체의 FT-IR 스펙트럼

나. 랜덤공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 분석

합성된 불규칙공중합체(PFA-r-PSiMA)의 합성여부 및 분자구조를 확인할수 있는 방법으로 FT-IR분석 이외에 공중합체가 구성하는 프로톤(H)수를 나타내주는 $^1\text{H-NMR}$ 분석이 사용되었다. 합성된 불소실리콘 불규칙 공중합체의 합성여부 및 고분자의 구조를 확인하기 위해서 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 수행하였다. 불규칙 공중합체인 PFA-r-PSiMA의 $^1\text{H-NMR}$ 분석에 사용된 용매로는 PFA-r-PSiMA 공중합체가 잘 용해되는 클로로포름을 사용하여 분석하였다. 합성된 PFA-r-PSiMA 공중합체중에는 실리콘기가 함유되어 있기 때문에 정확한 분석을 위해서 분석용매 중에 실리콘화합물인 TMS(tetramethylsilane)가 함유되지 않은 순수한 NMR용 클로로포름(CDCl_3)을 사용하였다. 합성된 PFA-r-PSiMA 공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 분석결과를 그림 5-1-6에 나타내었다. 불규칙 공중합체인 PFA-r-PSiMA를 구성하는 주단량체인 FA 및 공단량체인 SiMA가 함유하고 있는 관능기들의 프로톤수를 조사함으로써 공중합체의 합성여부 및 정제의 적절성 등을 전체적으로 파악할 수 있었다. $^1\text{H-NMR}$ 분석결과 불규칙 공중합체의 주요 함유성분인 FA에서 유래된 OCH_2CH_2 (4.3 ppm) 및 $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ (2.4 ppm)가 각각 나타나고 있다. 또한 SiMA에서 유래된 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (4.0 ppm), CCH_2Si (1.3 ppm), CCH_2C (0.5 ppm), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}$ (1.8 ppm) 및 $\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)$ (0.2 ppm) 등이 분석되어 각각의 프로톤 함유기가 모두 나타나고 있다. 따라서 합성된 불소실리콘 불규칙 공중합체는 FT-IR 분석뿐만 아니라 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 통해서 PFA-r-PSiMA 공중합체임을 다시 확인할 수 있었다.

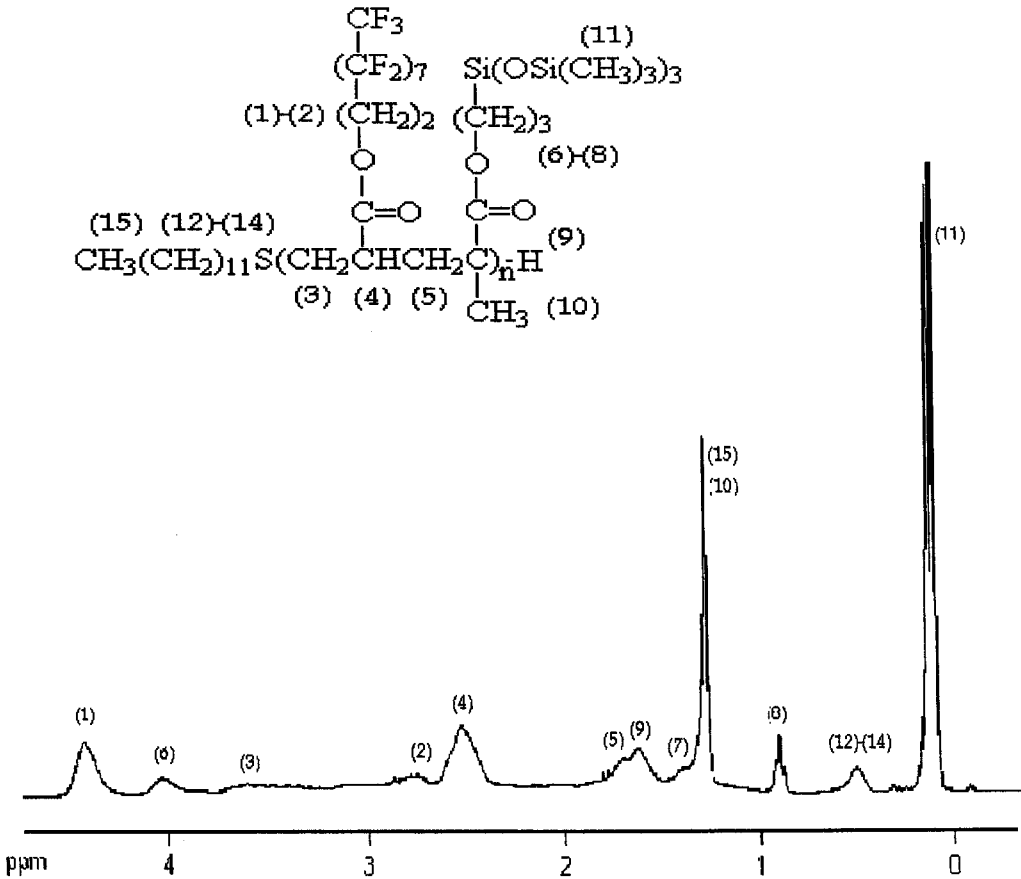


그림 5-1-6. 랜덤공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼

다. 랜덤공중합체의 DSC 분석

합성된 PFA-r-PSiMA 공중합체의 물성을 조사하기 위해서 고유물성인 유리전이온도(T_g)를 분석하였다. 일반적으로 모든 선형고분자들은 저온에서는 유리상(glass phase)을 나타내지만, 온도가 상승함에 따라 고분자가 유리상에서 고무상(rubbery phase)으로 물성변화가 일어난다. 이러한 물성변화가 일어나는 온도를 유리전이온도(T_g)라고 한다. 만약 고분자를 T_g 이상으로 가열하면 무정형의 고분자가 고무상의 겹

과 같은 형태가 되고, 결정용융온도(T_m)이하에서는 유연성과 열가소성을 나타내어 액상이 된다. 이와 같은 고분자들의 물리적 특성을 조사하기 위해서 합성된 PFA-r-PSiMA 공중합체의 유리전이온도(T_g)를 시차주사열량계(DSC : differential scanning calorimetry)로 분석하였다. 이때 DSC분석에 사용된 PFA-r-PSiMA 공중합체는 무게평균분자량(M_w)이 7,500이고, 수평균분자량(M_n)이 3,900인 공중합체를 사용하였다. 합성된 PFA-r-PSiMA 공중합체 고유의 유리전이온도(T_g)를 분석하여 그림 5-1-7에 나타내었다. DSC분석결과 불규칙 공중합체인 PFA-r-PSiMA의 고유유리전이온도(T_g)가 19.74°C로 분석되어 일반적으로 불소고분자들이 나타내는 유리전이온도보다는 낮게 나타나고 실리콘 고분자들이 나타내는 값보다는 높은 값을 보여주고 있다. 참고로 실리콘 화합물인 PDMS(polydimethylsiloxane)의 T_g 는 -127°C인 것으로 알려지고 있으며, 불소화합물인 PTFE의 T_g 는 119°C인 것으로 알려지고 있다. 따라서 불소실리콘 고분자인 PFA-r-PSiMA 공중합체의 유리전이온도는 합성된 공중합체의 분자량에 따라 차이가 있겠지만 상기의 분자량 범위에서는 낮은 값을 보여주고 있어 다른 고분자와의 상용성과 혼화성은 좋을 것으로 판단되었다.

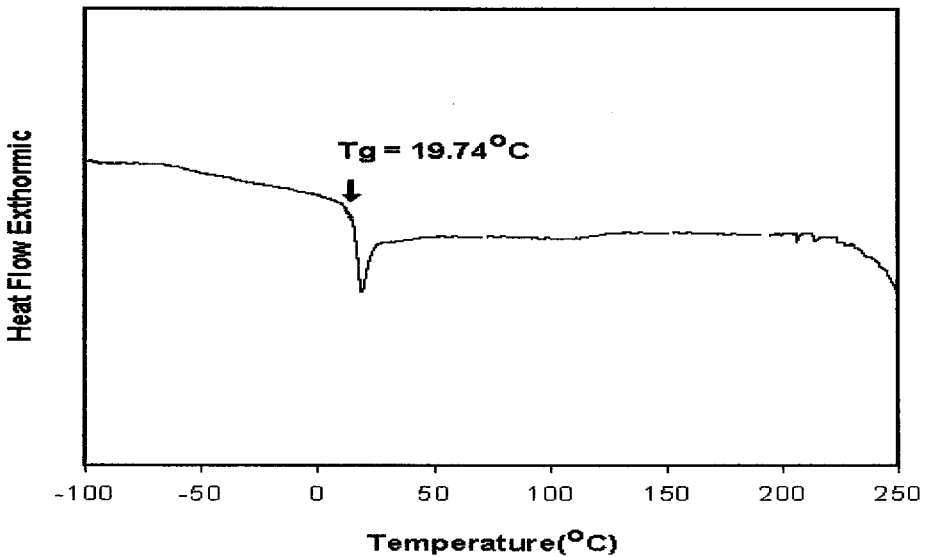


그림 5-1-7. 랜덤공중합체의 DSC 스펙트럼

6. 랜덤공중합체/PVC 혼합물의 물성분석

가. 랜덤공중합체/PVC 혼합물의 SEM분석

합성된 불소실리콘 PFA-r-PSiMA 공중합체와 PVC수지를 혼합할 경우 PFA-r-PSiMA/PVC 혼합물의 표면과 단면이 나타내는 혼화성(miscibility) 및 상용성(compatibility) 등의 물성을 분석하기 위해서 SEM분석을 수행하였다. SEM분석에 사용된 기본수지(base polymer)로는 PFA-r-PSiMA와 공용매로서 THF에 용해성이 좋은 PVC수지를 사용하였다. PVC수지는 중합도가 약 1100(분자량 \approx 68,000~70,000)인 Aldrich사 제품의 시약급을 사용하였다. 일반적으로 불소계 고분자는 불소함유량이 증가할수록 극소수성을 가지기 때문에 다른 고분자수지와 혼합될 경우 분자량이 클수록 극소수성 특성, 즉 저 표면에너지를 갖기 때문에 타 고분자수지와 혼화성(miscibility) 및 상용성(compatibility)이 좋지 않은 단점을 보여왔다. 그 이유는 불소공중합체/PVC 혼합물에서 불소공중합체가 갖는 과불소기들이 극소수성을 갖으며, 고분자-공기계에서 공기측에 표면배향성을 나타내기 때문이다. 이러한 불소계 고분자의 표면특성을 확인하기 위해서 불소실리콘 PFA-r-PSiMA 공중합체의 무게평균분자량(Mw)이 각각 11,000 ($M_n = 5,300$)인 것과 26,000($M_n = 14,400$)인 공중합체를 합성하여 각각의 상용성을 조사하였다. SEM분석을 위한 시료준비는 10wt.%의 PFA-r-PSiMA를 PVC수지에 첨가한 후 THF 용매에 용매혼합(solvent blend) 방법으로 용해시켜 필름성형장치를 사용하여 필름상태로 제조하였다. 그리고 필름상의 PFA-r-PSiMA/PVC 혼합물의 표면상태를 SEM으로 관찰하였다.

SEM 분석결과 제조된 필름상의 표면 및 단면의 상태를 5,000배로 확대하여 관찰한 결과를 그림 5-1-8에 나타내었다. PFA-r-PSiMA 공중합체의 SEM분석결과 (a)의 경우는 공중합체가 첨가된 PVC필름의 표면이 균일하여 상용성이 우수한 경우(상부사진 : $M_w = 11,000$)를 보여주고 있다. 그리고 (b)의 경우는 표면이 불 균일하여 불규칙 공중합체가 분리되어 있는 것 같이 보이는 상용성이 불량한 경우(하부사진 : $M_w = 26,000$)를 보여주고 있다. 따라서 합성된 불규칙 공중합체가 PVC에 혼합될 경우 두 고분자는 분자량의 크기에 따라 상용성과 혼화성이 차이가 있음을 알 수 있다.

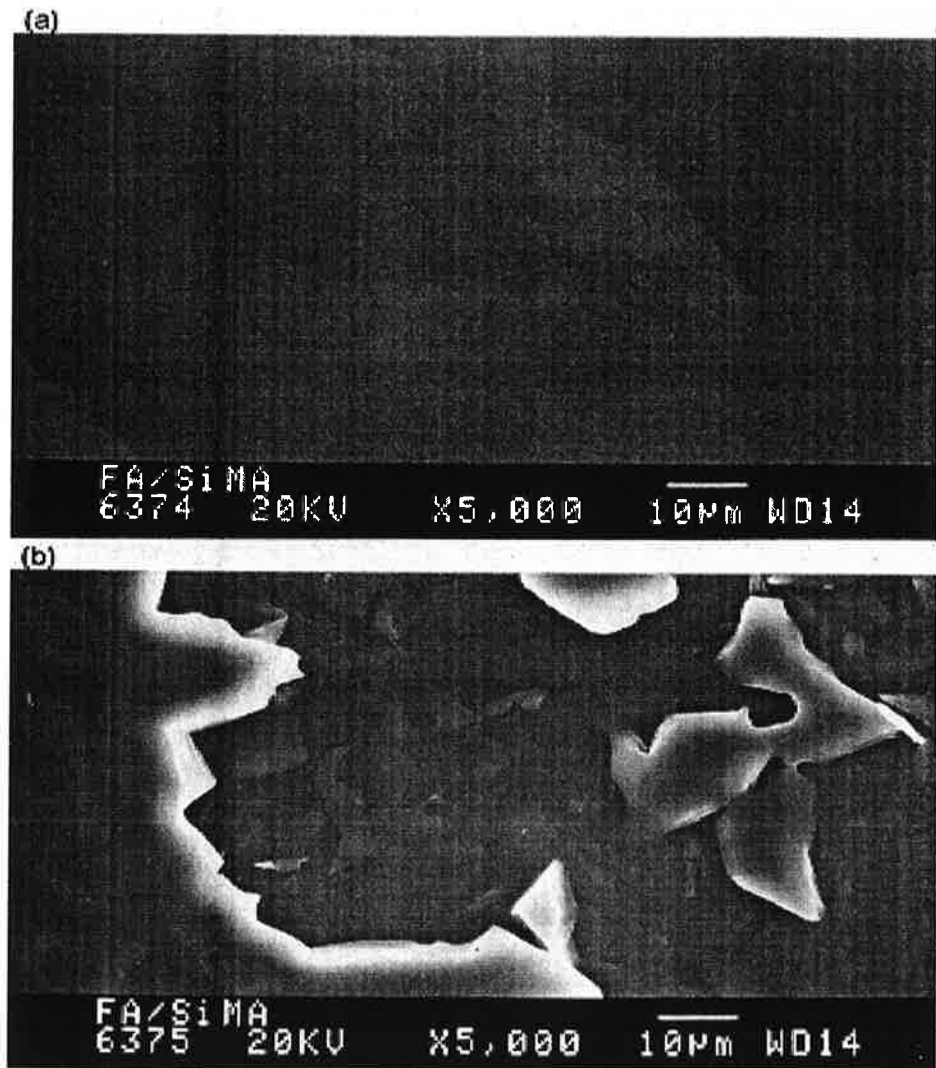


그림. 5-1-8. 랜덤공중합체(10wt%)/PVC 혼합물의 표면상태(SEM촬영)
 (a) 상용성이 좋은상태($M_w=11,000$), (b) 상용성이 나쁜상태($M_w=26,000$)

나. 랜덤공중합체/PVC 혼합물의 DSC 분석

합성된 불규칙 공중합체(PFA-r-PSiMA)가 첨가된 PVC혼합물의 상용성 (compatibility)과 혼화성(miscibility)을 조사하기 위해서 PFA-r-PSiMA/PVC 혼합물의 유리전이온도(T_g)를 분석하였다. 합성된 PFA-r-PSiMA 공중합체를 2.0wt% 첨가한 PFA-r-PSiMA/PVC 혼합물로부터 제조된 필름의 유리전이온도(T_g)를 시차주사열량계(DSC : differential scanning calorimetry)로 분석하였다. PFA-r-PSiMA를 2.0wt.% 첨가한 혼합물인 PFA-r-PSiMA/PVC의 유리전이온도를 분석하여 표 5-1-3에 나타내었다. 이때 실험에 사용된 PFA-r-PSiMA/PVC 혼합물에서 PFA-r-PSiMA 공중합체는 $M_w = 7,500$, $M_n = 3,900$ 이며, PVC의 분자량은 중합도(n)가 약 1,100($M_w \approx 69,000$)인 고분자를 사용하였다.

분석결과 PFA-r-PSiMA(2.0wt.)/PVC 혼합물은 한 개의 유리전이온도인 39.14°C로 분석되어 PFA-r-PSiMA가 혼합된 PVC는 혼화성(miscibility)과 상용성 (compatibility)이 좋은 것으로 분석되었다. 즉 유리전이온도(T_g)가 1개의 T_g 로 분석되었고, 문헌에 보고된 PVC 고유의 T_g 가 97°C인 점을 고려할 때 PFA-r-PSiMA/PVC 혼합물의 상용성 및 혼화성은 상기와 같은 공중합체의 첨가농도 및 분자량 조건에서 양호한 것으로 분석되었다. 만약 PFA-r-PSiMA와 PVC 혼합물의 상용성이 좋지 않을 경우 유리전이온도는 공중합체의 유리전이온도와 고분자인 PVC의 유리전이온도가 각각 나타날 것이다. 따라서 PFA-r-PSiMA/PVC 혼합물의 혼합에 따른 혼화성과 상용성은 PFA-r-PSiMA의 무게평균분자량(M_w)이 10,000이하에서는 양호한 것으로 분석되었다. 참고로 PFA-r-PSiMA 고유의 유리전이온도, PFA-r-PSiMA/PVC 혼합물의 유리전이온도 및 문헌에 보고된 PVC 고유의 유리전이온도의 상관성을 각각 비교하였다.

표 5-1-3. 랜덤공중합체, PVC 및 PVC 혼합물의 유리전이온도 PVC

Polymer	PVC ($M_w \approx 69,000$)	PFA-r-PSiMA ($M_n=3,800$ $M_w= 7,500$)	PFA-r-PSiMA (2.0wt%)/PVC blend
T_g (°C)	97.0	19.74	39.14

다. 랜덤공중합체/PVC 혼합물의 XPS 분석

불소실리콘 불규칙 공중합체(PFA-r-PSiMA)가 고분자와 혼합될 경우 나타내는 표면배치성 및 표면도포성의 여부를 표면분석기인 XPS로 분석하였다. PFA-r-PSiMA/PVC 혼합물이 갖는 필름표면에서 최외각 층에 존재하는 원소들의 조성분포를 XPS분석을 통해서 조사하였다. PFA-r-PSiMA/PVC 혼합물의 필름표면을 구성하는 것으로 예측된 주요 원소들인 탄소(C), 산소(O), 불소(F) 및 실리콘(Si) 등의 원소농도를 표면분석기인 XPS로 분석하여 분석결과를 그림 5-1-9에 나타내었다. 합성된 PFA-r-PSiMA 공중합체의 농도가 1.0wt% 첨가된 PVC필름 표면에서 공중합체의 주성분인 탄소원소(C_{1s}), 불소원소(F_{1s}), 산소원소(O_{1s}) 및 실리콘원소(Si_{2p}) 등이 갖는 원소들의 농도변화 추이를 조사하였다.

PFA-r-PSiMA/PVC blend의 XPS분석결과 PVC필름표면의 최외각 층에 존재하는 불소원소(F_{1s})의 농도는 발산각(takeoff angle)이 증가함에 따라 표면 측에서 내부 쪽으로 갈수록 불소원소의 농도가 감소되고 있음을 보여주고 있다. 이것은 불소함유 관능기들이 주로 PVC필름 표면에 분포되어 있음을 나타낸다. 그러나 탄소원소(C_{1s})의 경우는 발산각이 증가할수록 PVC필름 표면에서 보다 내부 쪽으로 갈수록 탄소원소의 농도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 그리고 실리콘원소(Si_{2p})의 농도는 불소원소와 마찬가지로 소량이지만 발산각 증가에 따라 내부 쪽으로 갈수록 감소하는 경향을 보여주고 있다. 그러나 산소원소(O_{1s})의 농도는 표면 쪽과 내부 쪽에서 농도변화가 거의 없다. 따라서 랜덤공중합체로부터 유래된 불소기와 실리콘기들은 PFA-r-PSiMA/PVC 혼합물로 만들어진 필름표면에서 주로 PVC표면 쪽에 분포되어 있어 표면배향성 및 표면도포성을 갖는 것으로 분석되었다. 반대로 탄소원소(C_{1s})는 PVC필름의 표면 쪽보다 내부 쪽(표면에서 깊을수록)으로 갈수록 농도가 증가되고 있다. 따라서 공중합체인 PFA-r-PSiMA와 PVC수지의 두 고분자가 혼합될 경우 PFA-r-PSiMA 공중합체가 갖는 측쇄들은 주로 PVC-공기 계에서 공기측인 PVC필름표면 쪽에 주로 분포되어 있어 이들이 우수한 표면개질 효과를 나타내는 것으로 분석되었다.

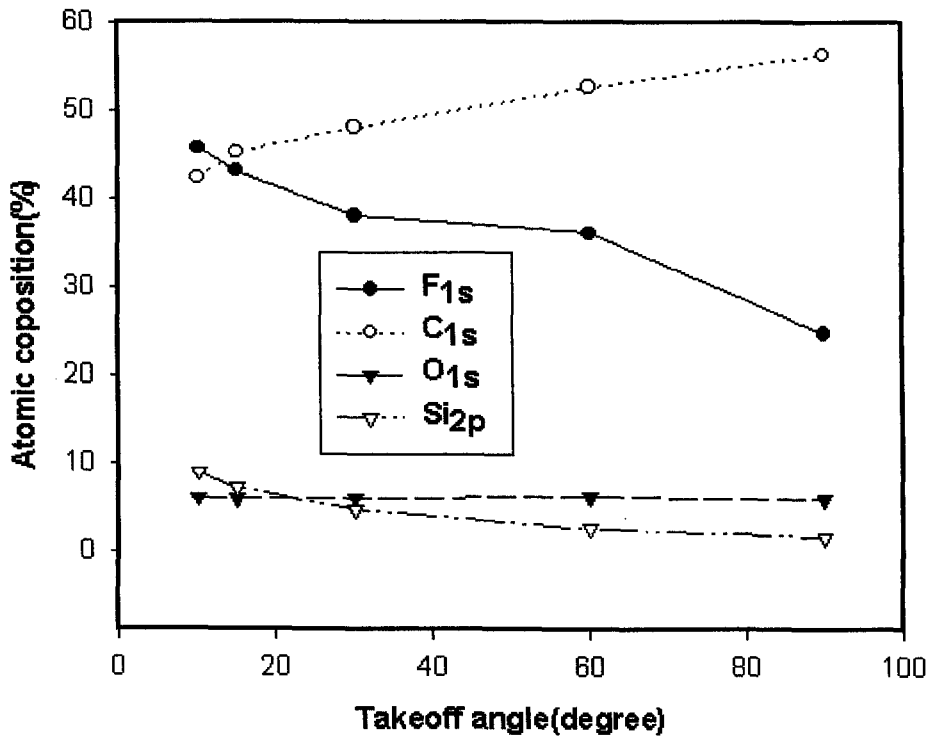


그림 5-1-9. 랜덤공중합체(1.0wt.%) / PVC 혼합물의 XPS분석결과

7. 랜덤공중합체의 표면자유에너지

불소실리콘 불규칙 공중합체인 PFA-r-PSiMA, PFA-r-PVMS 및 PFA-r-PVES를 고분자수지인 PVC에 각각 일정농도로 첨가한 후 첨가농도에 따른 PVC필름의 표면자유에너지를 조사하였다. PVC에 합성된 불규칙공중합체 각각의 첨가농도를 0.1wt%에서 2.0wt%까지 변화시켜 불규칙공중합체/PVC 혼합물의 필름이 나타내는 표면자유에너지를 조사하여 그림 5-1-10에 나타내었다. 분석결과 공중합체의 첨가농도가 증가할수록 PFA-r-PSiMA, PFA-r-PVMS 및 PFA-r-PVES 공중합체 각각의 표면자유에너지가 크게 감소되는 경향을 보이고 있다. 즉 PFA-r-PSiMA, PFA-r-PVMS 및 PFA-r-PVES 각각의 공중합체를 PVC에 2.0wt.% 첨가한 혼합물

인 PVC필름표면에서의 표면자유에너지는 각각 9.37, 10.70 및 11.84 dyne/cm로 분석되었다. 또한 공중합체의 첨가농도가 0.1~1.0wt% 범위에서는 표면자유에너지가 크게 감소되는 경향을 보이고 있지만, 첨가농도가 1.0wt%~2.0wt% 범위에서는 표면자유에너지의 감소속도가 크게 둔화되는 경향을 보인다. 특히 PVC에 PFA-r-PSiMA 공중합체가 첨가된 경우 첨가농도가 2.0wt% 로 매우 낮은 농도임에도 불구하고 PVC필름 표면에서의 표면자유에너지가 약 10 dyne/cm 을 보여주고 있다. 이것은 불소실리콘 불규칙 공중합체중 PFA-r-PSiMA의 고유표면자유에너지가 약 9.0 dyne/cm의 값을 보이는 것과 비교할 때 공중합체 첨가에 따른 PVC 표면에서의 표면에너지변화는 큰 차이가 없다. 이러한 사실은 첨가된 불규칙 공중합체가 극소수성을 가지며 앞서의 분석결과에서 밝혀진 바와 같이 불소기들이 표면배향성을 갖기 때문에 표면개질 효과가 우수한 것으로 평가되었다. 즉 PVC에 첨가된 PFA-r-PSiMA 공중합체가 갖는 불소기와 실리콘기들이 대부분 공중합체/PVC 혼합물에서 PVC필름의 표면쪽에 표면배치성을 갖기 때문으로 해석되었다. 그러나 실리콘기들은 PVC필름 표면쪽과 내부쪽에 동시에 분포되어 있기 때문에 PVC표면은 주로 불소기들에 의해 표면특성이 좌우되는 것으로 판단되었다. 이것은 실리콘기들이 어느 정도의 소수성을 갖으면서 우수한 접착성과 혼화성의 특성을 갖기 때문인 것으로 판단되었다.

또한 PFA-r-PSiMA, PFA-r-PVMS 및 PFA-r-PVES 공중합체중 실리콘함유기가 4개인 PFA-r-PSiMA 공중합체가 실리콘기가 1개인 PFA-r-PVMS 나 PFA-r-PVES 공중합체보다 표면자유에너지가 낮게 나타나고 있다. 그리고 PFA-r-PVMS 및 PFA-r-PVES 공중합체 중에서 에톡시기(OC_2H_5)보다는 메톡시기(OCH_3)를 갖은 PFA-r-PVMS 공중합체의 표면자유에너지가 더 낮게 나타나고 있다. 따라서 불소실리콘 불규칙 공중합체는 실리콘 함유기가 많고 에톡시 함유기 보다는 메톡시 함유기들을 갖는 공중합체가 표면개질 효과측면에서 유리한 것으로 분석되었다.

또한 문헌에 보고된 PVC필름의 고유 표면자유에너지가 약 39 dyne/cm의 값을 보여주고 있는 것을 감안할 때 본연구에서 집중적으로 연구된 불소실리콘 PFA-r-PSiMA 공중합체가 PVC표면에서 나타내는 표면자유에너지인 10~15 dyne/cm 은 표면개질 효과측면에서 우수한 것으로 평가되었다.

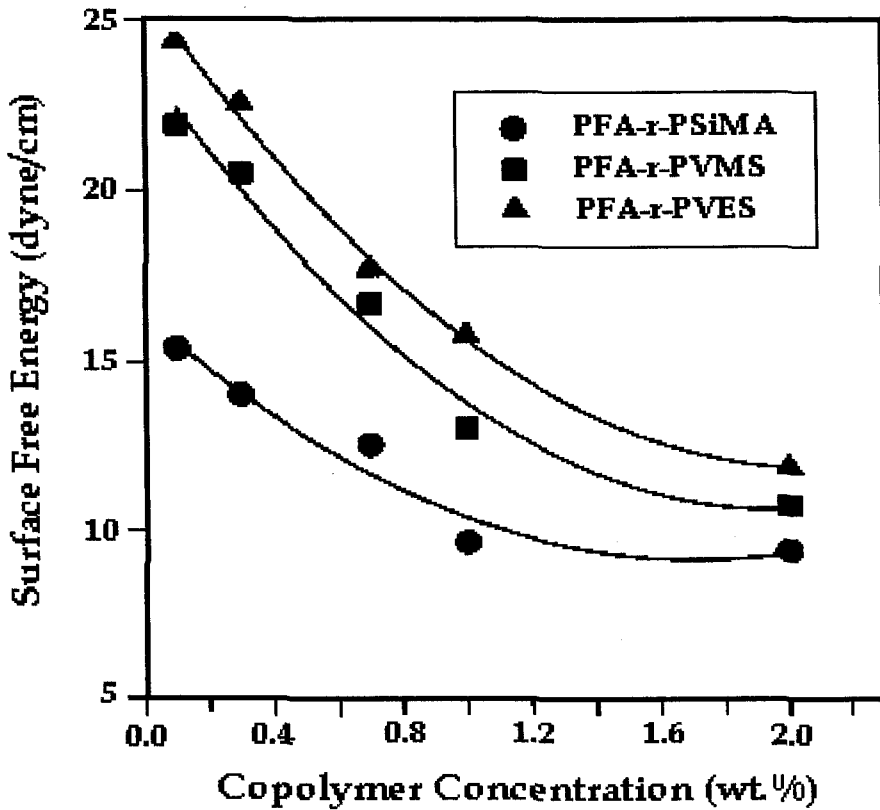


그림 5-1-10. 랜덤공중합체의 농도변화에 대한 PVC필름의 표면자유에너지

8. 랜덤공중합체의 표면개질효과

합성된 PFA-r-PSiMA 공중합체는 분자량조절제인 DT의 농도변화에 따라 무게 평균분자량(Mw)이 2,600~10,000까지 변화되었다. PFA-r-PSiMA 공중합체의 첨가농도를 0.1wt.%에서 2.0wt.%까지 변화시켜 PFA-r-PSiMA의 첨가농도변화에 대한 표면 자유에너지의 변화추이를 조사하였다. 여러 가지 분자량의 PFA-r-PSiMA 공중합체를 첨가농도에 따라 PVC필름표면에서 나타내는 표면자유에너지를 그림 5-1-11에 나타내었다. 분석결과 PVC필름의 표면자유에너지는 공중합체의 분자량변화에 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 즉 공중합체의 분자량이 클수록 PVC표면에서의 표면

자유에너지가 감소되는 경향을 보이고 있다. 이것은 PFA-r-PSiMA 공중합체의 분자량이 클수록 단위 몰당 불소기 및 실리콘기가 많이 함유되어 있기 때문으로 해석된다. PVC 수지에 첨가된 공중합체의 첨가농도 증가와 공중합체의 분자량 증가에 따라 1.0wt% 까지는 표면자유에너지가 크게 감소하는 경향을 보이고 있다. 그러나 PFA-r-PSiMA 공중합체의 첨가농도가 1.0wt% 이상에서 2.0wt%까지는 표면자유에너지의 감소속도가 둔화되는 경향을 보이고 있어 PVC에 첨가된 PFA-r-PSiMA 공중합체의 최적농도는 1.0wt%만으로도 표면개질효과가 우수하다는 것을 알 수 있다. 따라서 표면개질제로서 PFA-r-PSiMA 공중합체는 분자량이 클수록 표면자유에너지가 낮게 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 공중합체의 무게평균분자량(Mw)은 올리고머 정도인 4,000~10,000 정도가 적합한 것으로 평가되었다. 그러나 이미 앞서 설명한 바와 같이 공중합체의 분자량이 10,000(Mw)이상에서는 PFA-r-PSiMA 공중합체는 PVC에 대한 우수한 표면개질효과를 나타낼 수 있지만, PVC 또는 다른 고분자와의 상용성(compatibility) 및 혼화성(miscibility)이 좋지 않은 것으로 SEM 분석결과 밝혀졌다.

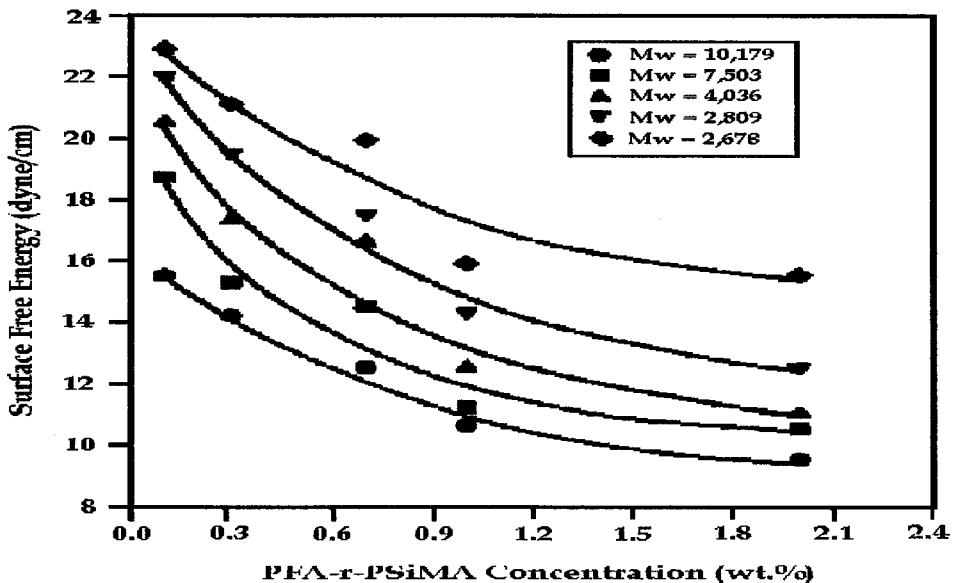


그림 5-1-11. 랜덤공중합체의 분자량에 따른 PVC필름의 표면자유에너지

제2절 블록공중합체

1. 블록공중합체의 합성

가. ACPC의 합성 및 물성

1) ACPC의 합성

불소실리콘 블록 공중합체(block perfluorosilicone copolymer : BPFS)는 반응 개시제인 ACPC 존재하에서 불소계 주단량체인 FA와 실리콘계 공단량체인 SiMA를 사용하여 3단계의 반응과정을 통해서 합성되었다. 즉 (1)단계로 hydroxyl-terminated PFA macromonomer(PFAM)의 합성, (2)단계로 PFA macroinimer(PFAMI)의 합성 및 (3)단계로 PFA-b-PSiMA 공중합체(BPFS)가 합성되었다. 이 반응의 반응개시제(initiator)로는 양말단에 2개의 염소 래다칼(Cl radical)기를 함유하고 있는 디아조계 매크로개시제(diazo macroinitiator)인 ACPC가 사용되었다. ACPC의 합성반응은 표 5-2-1에 나타낸 바와 같다. ACPC는 DCM용매에 용해된 ACPA용액과 DCM 용매에 과량으로 용해된 PCl_5 용액을 저온인 $-30\sim 0^\circ\text{C}$ 에서 24시간동안 교반 반응시켜 오염화인(PCl_5)의 부가반응으로부터 합성되었다. 이때 합성된 ACPC의 수율(yield)은 약 60~65wt.% 범위에서 회수되었다. 이와같이 회수율이 낮은 이유는 ACPA와 ACPC가 반응성이 크기 때문에 수분과 쉽게 반응을 일으킨다. 특히 ACPC의 합성반응에 사용되는 반응원료, 반응용매인 THF, DCM 및 추출용매인 hexane 등에는 미량의 수분이 함유되어 있다. 따라서 반응에 사용되는 반응원료 및 용매의 철저한 수분조절이 요구된다.

합성된 ACPC는 상온이하의 온도와 TEA촉매 존재하에서 반응성이 큰 양 말단의 염소기($\sim\text{Cl}$)가 수산기($\sim\text{OH}$)를 갖는 단량체와 축합반응을 일으킨다. 즉 본연구의 (1) 단계 반응에서 주단량체로 합성된 hydroxyl-terminated PFAM의 말단에 있는 수산기($\sim\text{OH}$)와 ACPC의 염소산기($\sim\text{COCl}$)가 축합반응하여 PFA-ACPC-PFA형태의 macroinitiator가 합성된다. 이때 반응과정에서 부 반응으로 생성된 염산(HCl)은 촉매로 첨가된 TEA($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$)와 착염이 형성되어 TEA-염산염(triethylamine hydrochloride salt, $\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$)을 생성시킨다. TEA-염산염은 반응이 완료된 후 정제과정에서 분리·제거된다.

또한 합성된 ACPC는 디아조(diazo)계 매크로아조니트릴(macroazonitrile) 화합물로서 아조구름(azo group : -N=N-)인 2개의 자유라디칼기를 함유하고 있다. 따라서 ACPC는 상온(25 ℃) 이상의 가온 상태가 되면 diazo group(-N=N-)이 분해되어 질소 가스를 발생시키고 2개의 활성점을 갖는 반응성기로 분해된 후 이중결합을 갖는 단량체와 다시 반응한다. 이하의 반응에서는 합성된 ACPC를 반응개시제로 사용하여 블록 공중합체(BPFS)를 합성하였다.

표 5-2-1. ACPC의 합성 및 수율

Reaction Conditions				Yields of ACPC(wt.%)
Reaction Time(hr)	Reaction Temp(℃)	ACPA, mol. (DCM, ml)	PCl ₅ , mol. (DCM, ml)	
24	-30~0	0.04(100)	0.3(200)	60~65

2) ACPC의 FT-IR 분석

ACPA로부터 합성된 반응개시제인 ACPC의 합성여부를 확인하기 위해서 시약 급인 ACPA와 합성된 ACPC의 FT-IR분석을 각각 수행하였다. 그림 5-2-1에는 순수한 시약급의 ACPA와 합성된 ACPC의 FT-IR 분석결과를 각각 나타내었다.

분석결과 ACPA의 FT-IR 스펙트럼에서는 파장 3500-3300 cm⁻¹ 부근에서 카복실산(carboxylic acid ; COOH)에서 유래된 OH 스트레칭(stretching)이 나타나고 있으며, 파장 3000-2800 cm⁻¹ 부근에서 C-H(CH₂, CH₃) 스트레칭이 강하게 나타나고 있다. 그리고 파장 2220 cm⁻¹ 부근에서는 시안기인 CN 스트레칭이 소량 나타나고 있으며, 파장 1700 cm⁻¹에서는 카복실산(carboxylic acid ; COOH)에서 유래된 카르보닐기인 C=O 스트레칭이 각각 나타나고 있다.

또한 ACPA로부터 합성된 ACPC의 FR-IR 스펙트럼에서는 파장 3000-2800cm⁻¹ 부근에서 C-H 스트레칭이 나타나고, 파장 2220cm⁻¹ 부근에서는 시안기인 CN 스트레

칭이 나타나고 있다. 그리고 파장 1790cm^{-1} 부근에서는 염소이온이 부착된 COCl기에
 서 유래된 C=O 스트레칭이 강하게 나타나고 있다. 따라서 합성된 ACPC는 ACPA로
 부터 유래된 모든 함유기들을 나타내고 있으며 ACPA의 카르보닐기(-COOH)가 염소
 산기(-COCl)로 전환되었음을 알 수 있어 상기의 합성조건에서 ACPA로부터 잘 합성
 되었음을 알 수 있다.

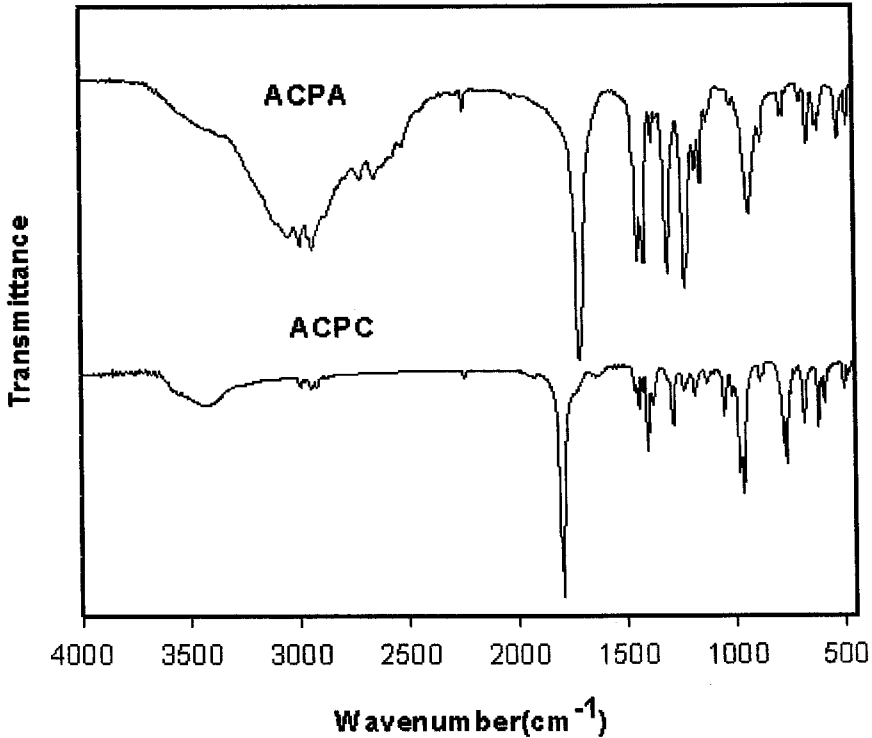


그림 5-2-1. ACPA 및 ACPC의 FT-IR 스펙트럼

3) ACPC의 $^1\text{H-NMR}$ 분석

합성된 ACPC의 합성여부를 확인하기 위해서 FT-IR분석 이외에 시약급 ACPA
 및 합성된 ACPC 의 프로톤기들의 함유여부를 조사하기 위해서 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 수
 행하였다. 시약급 ACPA 및 합성된 ACPC가 함유하고 있는 프로톤(H)들의 $^1\text{H-NMR}$
 분석을 수행하여 그 결과를 각각 나타내었다. 그림 5-2-2에서는 시약급인 ACPA의
 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta \text{ in ppm})$ 분석결과로서 CH_2CH_2 프로톤기는 2.4~2.6 ppm 에서 중

복되어 나타나며, CCH₃ 프로톤기는 1.7~1.8 ppm 에서 각각 나타나고 있다. 그리고 COOH의 OH 프로톤기는 2.0~2.1 ppm에서 나타나고 있다. 또한 그림 5-2-3에서는 ACPC의 ¹H-NMR(CDCl₃, δ in ppm)분석결과로서 CCH₂ 프로톤기는 3.1~3.4 ppm 에서 나타나고, CH₂CO 프로톤기는 2.4~2.6 ppm 에서 나타나며, CCH₃ 프로톤기는 1.7~1.8 ppm 에서 각각 나타나고 있다. 여기서 합성된 ACPC의 프로톤기들이 ACPA와 위치가 다르게 나타나는 것은 반응과정에서 합성된 염소산기(-COCl)의 생성에 따른 염소(Cl)결합에 의해 프로톤기들이 shift 되었기 때문으로 추정되었다[112]. 따라서 ACPC의 ¹H-NMR 스펙트럼에는 ACPA에서 유래된 모든 함유기들이 모두 나타나고 있어 합성된 ACPC는 ACPA로부터 잘 합성되었음을 확인할 수 있다.

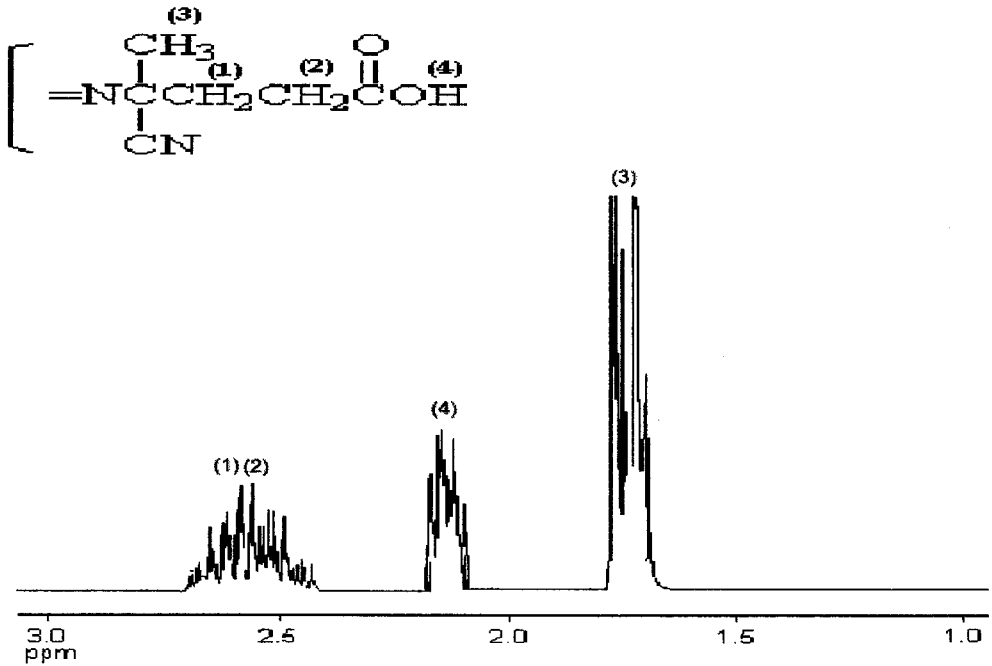


그림 5-2-2. ACPA의 ¹H-NMR 스펙트럼

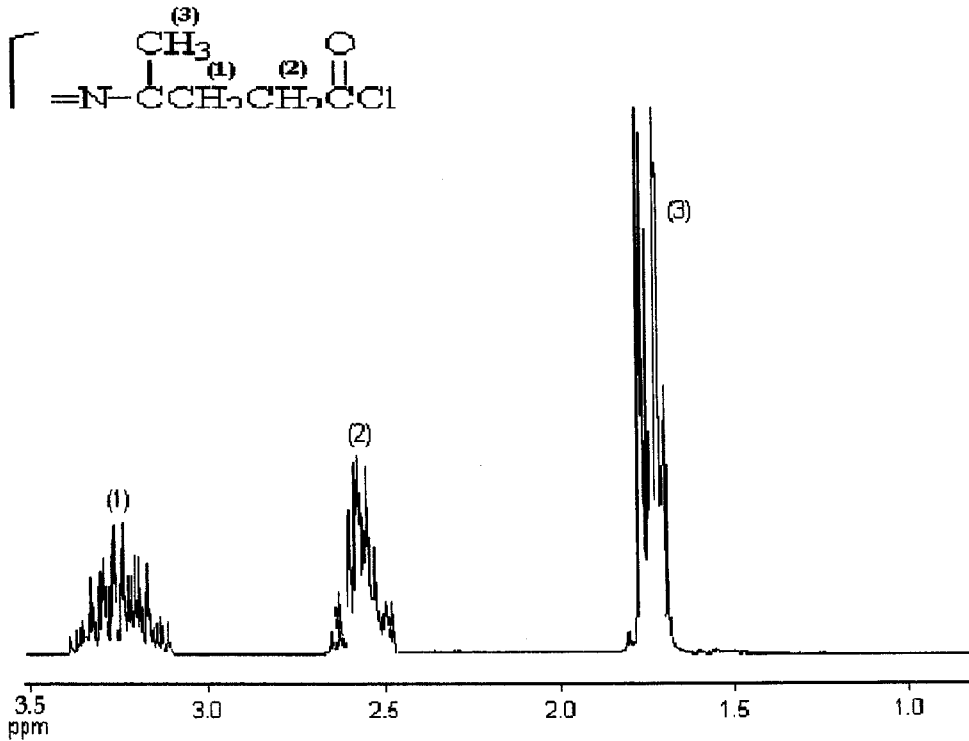


그림 5-2-3. ACPC의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼

나. Hydroxyl-terminated PFAM의 합성 및 물성

1) Hydroxyl-terminated PFAM의 합성

Hydroxyl-terminated PFA macromonomer(PFAM)은 주 단량체인 FA와 분자량 조절제인 MT($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)가 자유라디칼(free radical) 중합반응하여 말단에 히드록시기($\sim\text{OH}$)기가 함유되어 있는 $[\text{H}(\text{FA})_n\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ 의 구조를 갖는 macromonomer이다. 이미 블록공중합체 합성실험에서 상세히 설명된 바와같이 hydroxyl-terminated PFAM의 합성반응은 반응원료인 FA와 MT의 반응몰비가 $\text{FA/MT} = 1/1$ 에서 반응하였다. 이 반응에서 불소농도(FA)는 약 87.0wt.%가 사용되었다. 이와 같이 합성된 hydroxyl-terminated PFAM의 분자량을 분석하기 위해서 GPC분석결과를 표 5-2-2

에 나타내었다.

GPC분석결과 합성된 hydroxyl-terminated PFAM의 수평균분자량(Mn)은 약 1,700~1,900범위에서 합성되었고, 무게평균분자량(Mw)은 2,000~2,200 범위에서 합성되어 무게평균분자량(Mw)이 3,000이하인 올리고머(oligomer)가 합성되었다. 이때 분자량분포를 나타내는 다분산계수(polydispersity)인 Mw/Mn 이 1.10~1.20로 분석되어 합성된 hydroxyl-terminated PFAM은 상기의 분자량범위에서 어느정도 균일한 분자량분포를 갖는 것으로 분석되었다. 또한 회수된 hydroxyl-terminated PFAM의 회수율은 93.5wt.%를 나타내었다. 이와 같이 합성된 hydroxyl-terminated PFAM은 합성 여부를 확인하기 위해서 이하에서 나타낸 바와 같이 FT-IR분석과 ¹H-NMR 분석을 수행하였다.

표 5-2-2. Hydroxyl-terminated PFAM의 분자량 및 수율

FA/MT mole ratio	MT (g)	FA (g)	Molecular weight			Yield (wt.%)	FA (wt.%)
			Mn	Mw	Mw/Mn		
1/1	3.0	20.0	1,700 ~1,900	2,000 ~2,200	1.1~1.2	93~95	87.0

● Solid content(FA + MT) ⇒ 20wt.% of MEK.

2) Hydroxyl-terminated PFAM의 FT-IR 분석

Hydroxyl-terminated PFAM의 합성여부 및 구조를 확인하기 위해서 FT-IR분석을 수행하였다. 먼저 합성된 hydroxyl-terminated PFAM의 합성반응에 사용된 단량체인 FA와 분자량조절제인 MT를 각각 FT-IR로 분석하여 그림 5-2-4에 나타내었다. 분석결과 주단량체인 FA와 분자량조절제인 MT의 주 피크들이 각각 잘 나타나고 있다. 주단량체인 FA는 파장 1100~1300 cm⁻¹ 부근에서 불소기인 C-F(CF₂, CF₃) 스트레칭이 강하게 나타나고 있으며, 1740 cm⁻¹ 에서는 에스테르기인 C=O 스트레칭이

잘 나타나고 있다. 또한 분자량 조절제인 MT는 파장 3400~3500 cm^{-1} 에서 OH스트래칭이 매우 강하게 나타나 있고, 2800~2900 cm^{-1} 에서 C-H(CH_2 , CH_3) 스트래칭이 나타나며, 2500 cm^{-1} 에서는 멀캅토기인 S-H스트래칭이 나타나고 있다.

또한 FA와 MT로부터 합성된 hydroxyl-terminated PFAM의 합성여부 및 분자구조를 나타내는 FT-IR분석결과는 그림 5-2-5에 나타내었다. 분석결과 파장 3400~3500 cm^{-1} 부근에서 분자량 조절제인 MT에서 유래된 OH 스트래칭이 잘 나타나 있고, 파장 1750 cm^{-1} 부근에서는 FA에서 유래된 에스터기인 C=O 스트래칭이 잘 나타나고 있다. 또한 파장 2800~2900 cm^{-1} 부근에서는 FA와 MT에서 유래된 C-H 스트래칭이 소량 나타나고 있으며, 파장 1100~1300 cm^{-1} 부근에는 FA에서 유래된 C-F(CF_3 , CF_2) 스트래칭이 강하게 나타나고 있다. 따라서 은 단량체인 FA와 MT가 갖는 함유기들의 스트래칭합성된 hydroxyl-terminated PFAM이 모두 나타나고 있다. 특히 FA에서 유래된 불소 함유기의 스트래칭이 강하게 나타나고 있어 합성된 hydroxyl-terminated PFAM은 잘 합성되었음을 알 수 있다.

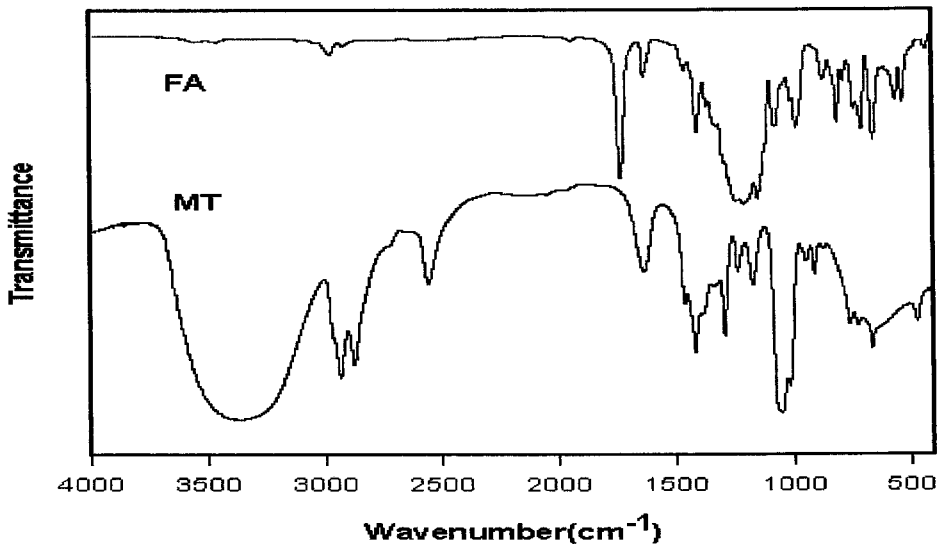


그림 5-2-4. FA 및 MT 모노머의 FT-IR 스펙트럼

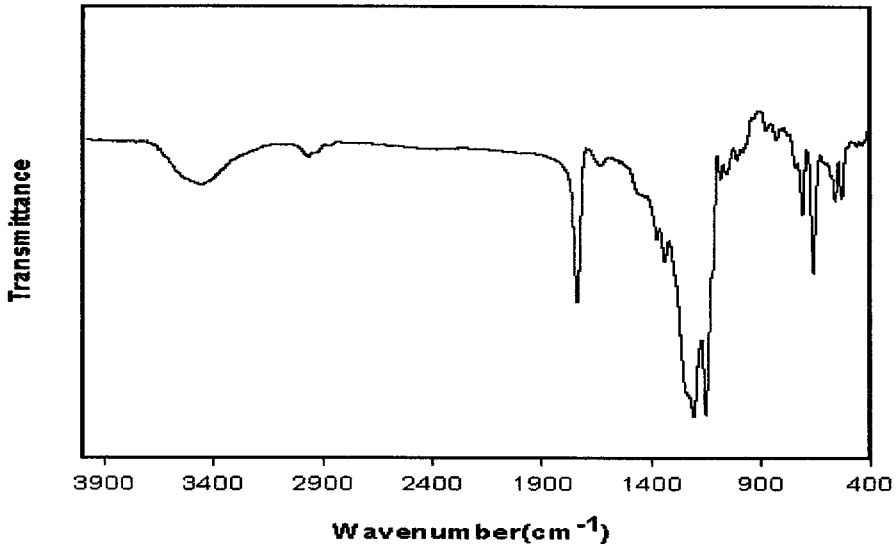


그림 5-2-5. Hydroxyl-terminated PFAM의 FT-IR 스펙트럼

3) Hydroxyl-terminated PFAM의 $^1\text{H-NMR}$ 분석

합성된 hydroxyl-terminated PFAM의 합성여부 및 분자구조를 확인하기 위해서 FT-IR분석과 함께 프로톤기들의 함유여부를 조사하기 위해서 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 수행하였다. 합성된 hydroxyl-terminated PFAM은 주단량체인 FA와 분자량 조절제인 MT를 자유라디칼(free radical)중합 반응시켜 합성하였다. 합성된 hydroxyl-terminated PFAM이 함유하고 있는 프로톤기(H)들의 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta \text{ in ppm})$ 분석을 수행하여 그림 5-2-6에 나타내었다. $^1\text{H-NMR}$ 분석에 사용된 hydroxyl-terminated PFAM는 수평균분자량(Mn)이 1,796 이고, 무게평균분자량(Mw)이 2,100인 올리고머(oligomer)를 사용하여 분석하였다. 분석결과 합성된 hydroxyl-terminated PFAM이 함유하고 있는 프로톤기인 $\text{COOCH}_2(4.4\sim 4.5 \text{ ppm})$, $\text{OH}(4.0 \text{ ppm})$, $\text{OCH}_2(3.6\sim 3.7 \text{ ppm})$, $\text{CH}(2.0\sim 2.1 \text{ ppm})$, $\text{CH}_2\text{S}(2.4\sim 2.5 \text{ ppm})$, $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3(2.6\sim 2.7 \text{ ppm})$, $\text{SCH}_2(3.0\sim 3.15 \text{ ppm})$ 및 $\text{CH}_2(2.8 \text{ ppm})$ 등이 각각 잘 나타나고 있다. 따라서 합성된 hydroxyl-terminated PFAM은 (1)~(8)까지 각 프로톤기들이 잘 나타나고 있어 주 단량체인 FA와 연결고리체인 MT로부터 잘 합성되었음을

알 수 있다.

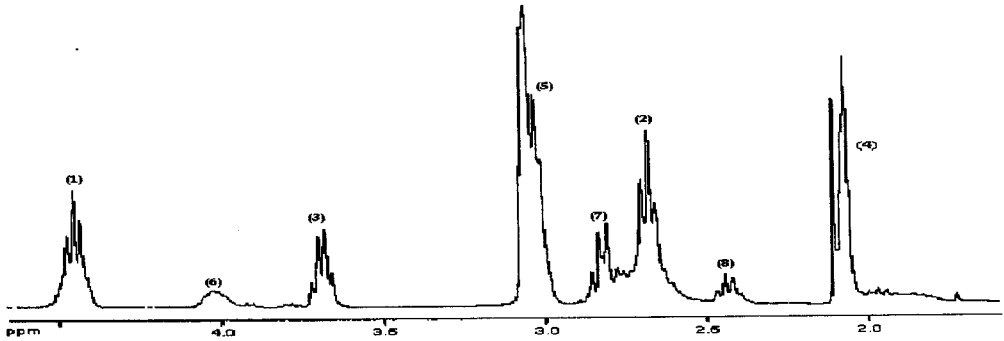
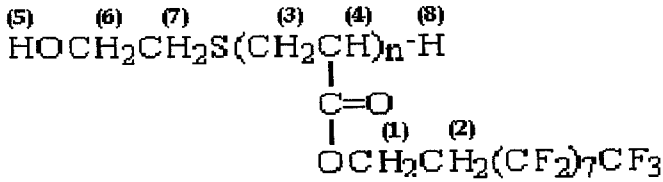


그림 5-2-6. Hydroxyl-terminated PFAM의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼

다. PFAMI의 합성 및 물성

1) PFAMI의 합성

블록 공중합체 합성의 주단량체인 PFA macroinimer(PFAMI)는 매크로개시제인 ACPC와 주단량체인 hydroxyl-terminated PFAM의 축합반응에 의해서 합성되었다. 이 반응은 hydroxyl-terminated PFAM에 함유되어 있는 수산기(-OH)가 매크로개시제인 ACPC의 양말단에 함유되어 있는 염소산기(-COCl)와 축합반응하여 PFA-ACPC-PFA 형태의 구조를 갖는 PFAMI가 합성된다. PFAMI 합성반응은 반응물인 hydroxyl-terminated PFAM($M_n = 1,800$, $M_w = 2,100$)과 반응개시제인 ACPC가 2/1의 반응몰비로 합성되었다. 이 반응에서 반응촉매로는 TEA($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$)가 사용되었고 반응과정에서 생성된 염산(HCl)은 반응촉매인 TEA와 반응하여 TEA-염산염(triethylamine hydrochloride salt, $\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$)이 생성된다. 또한 반응용매로는 THF를 사용하였고, 단량체들의 반응몰농도는 THF의 20wt.%가 사용되었다. 이와 같

은 실험을 통해서 얻어진 합성결과를 표 5-2-3에 나타내었다.

합성결과 PFAMI의 수평균분자량(Mn)은 3,500~4,300 범위에서 합성되었고, 무게평균분자량(Mw)은 4,500~6,700 범위에서 합성되었다. 또한 분자량분포 (molecularweight distribution)를 나타내는 다분산계수(polydispersity)인 Mw/Mn 의 값은 1.10~1.80을 나타내었다. 그리고, 합성결과 PFAMI의 수율(yield)은 약 84.7wt.% 로 분석되었고, 이 반응에서 FA농도는 79.1wt.% 이었다. 합성된 PFAMI는 개시제인 ACPC가 함유되어 있기 때문에 열에 매우 민감하여 상온이하에서 반응이 수행되었다.

표 5-2-3. PFAMI의 분자량 및 수율

PFAM /ACPC mole ratio	PFAM (g)	ACPC (g)	Molecular Weight of PFAMI			Yield (wt.%)	FA Conc. (wt.%)
			Mn	Mw	Mw/Mn		
2/1	10	1.0	3,500 ~4,300	4,500 ~6,700	1.10~1.80	84~85	79.1

● Solid content(PFAM + ACPC) ➔ 10wt.% of THF.

2) PFAMI의 FT-IR 분석

합성된 PFA macroinimer(PFAMI)의 분자구조 및 합성여부를 확인하기 위해서 FT-IR 분석을 수행하였다. PFAMI는 디아조계 개시제인 ACPC의 양말단에 hydroxyl-terminated PFAM가 반응된 PFA-ACPC-PFA형 매크로개시제이다. FT-IR 분석에 사용된 PFAMI의 수평균분자량(Mn)은 3,800 이며, 무게평균분자량(Mw)은 4,400인 중합체이다. 합성된 PFAMI의 FT-IR 분석을 수행하여 그림 5-2-7에 나타내었다. 분석결과 파장 2800~3000 cm^{-1} 부근에서는 개시제로 소량 첨가된 ACPC에서 유래된 C-H(CH_2 , CH_3) 스트래칭이 소량 나타나 있다. 그리고 파장 1740 cm^{-1} 부근에는 FA에서 유래된 에스터기인 C=O 스트래칭이 나타나고 있으며, 파장 1100~1300 cm^{-1} 에서는 C-F(CF_2 , CF_3) 스트래칭이 강하게 나타나고 있다. 이와같이 합성된 PFAMI는 단량체인 FA 및 hydroxyl-terminated PFAM의 FT-IR 스펙트럼과 유사한

피크를 보여주고 있다. 따라서 반응단량체로 사용된 hydroxyl-terminated PFAM과 반응개시제로 사용된 ACPC가 갖는 함유기들이 모두 나타나고 있어 합성된 PFAMI는 잘 합성된 것으로 확인되었다.

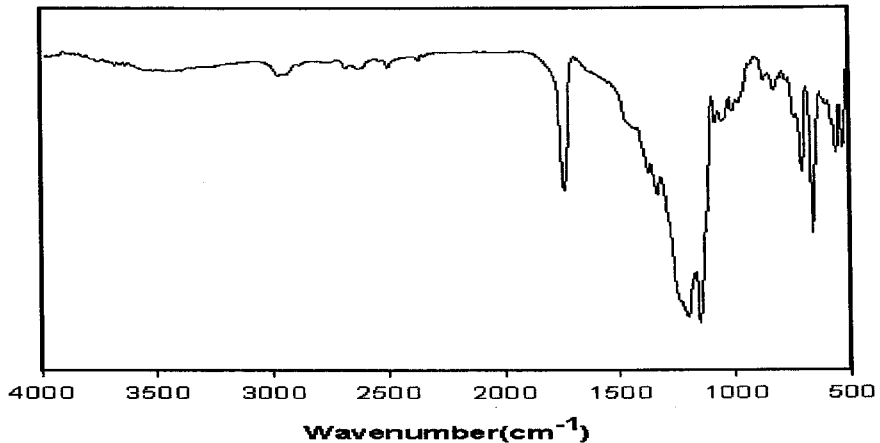


그림 5-2-7. PFAMI의 FT-IR 스펙트럼

3) PFAMI의 $^1\text{H-NMR}$ 분석

합성된 PFA macroinimer(PFAMI)의 합성여부를 확인하기 위해서 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 수행하였다. PFAMI는 hydroxyl-terminated PFAM과 디아조계 개시제인 ACPC가 축합반응하여 ACPC의 양말단에 PFA가 함유되어 있는 PFA-ACPC-PFA 형 반응개시제 구조의 형태를 갖는다. 합성된 PFAMI($M_n = 3,821$, $M_w = 4,368$)의 합성여부를 확인하기 위해서 $^1\text{H-NMR}$ 분석(CDCl_3 , δ in ppm)을 수행하여 그림 5-2-8에 나타내었다.

분석결과 합성된 PFAMI는 매크로단량체로 사용된 hydroxyl-terminated PFAM으로부터 유래된 프로톤기들인 COOCH_2 (4.4~4.5 ppm), $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ (2.6~2.7 ppm), CHCOO (3.5 ppm), CH_2CH (2.1~2.2 ppm), SCH_2 (3.7 ppm), OCH_2COO (2.4 ppm), CHCH_3 (2.0~2.1 ppm) 및 CH_2S (2.8 ppm) 등이 나타나고 있다. 그리고 반응개시제인 ACPC에서 유래된 프로톤기들인 COCH_2 (2.4~2.5 ppm), CH_2CN (3.2~3.4

ppm) 및 CNCH₃ (1.7~1.8 ppm)이 나타나고 있다. 따라서 합성된 PFAMI는 (1)~(10)까지 각 프로톤기들이 잘 나타나 있어 매크로단량체인 hydroxyl-terminated PFAM과 매크로개시제인 ACPC로부터 잘 합성되었음을 알수 있다.

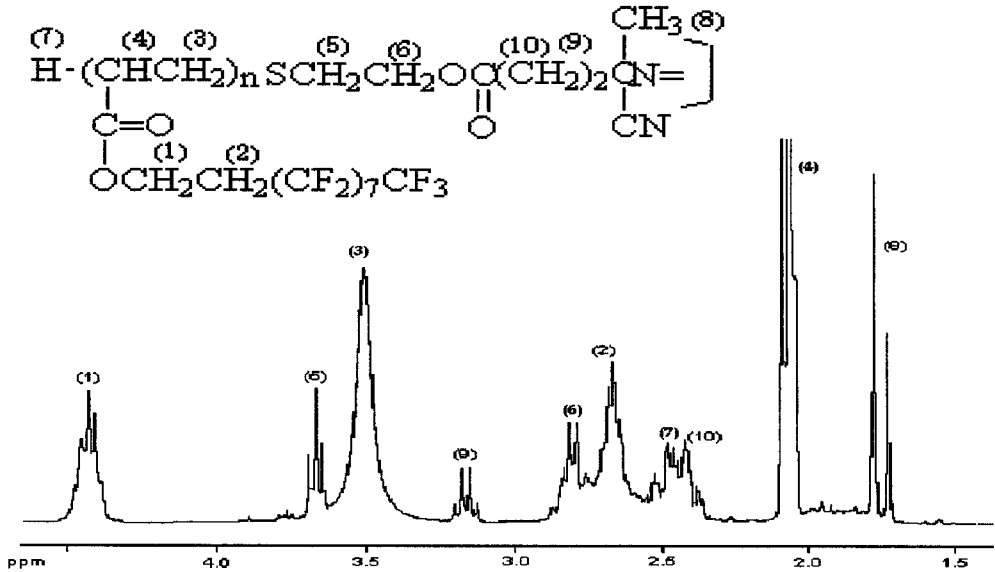


그림 5-2-8. PFAMI의 ¹H-NMR 스펙트럼

라. 블록공중합체의 합성 및 물성

1) 블록공중합체의 합성

블록공중합체(BPFS)는 이미 합성된 매크로단량체인 PFAMI와 공단량체인 SiMA의 자유라디칼(free radical) 중합반응으로부터 합성되었다. Diazo 매크로단량체인 PFAMI는 반응온도가 증가하면 ACPC가 갖는 아조기가 2개의 radical기로 분해되어 [PFA~C·]와같은 새로운 활성점을 갖는 반응개시제의 기능을 갖는다. 이러한 PFAMI의 특성을 이용하여 DBTDA 촉매 존재하에서 PFAMI와 공단량체인 SiMA의 몰비변화로부터 여러 가지 BPFS 공중합체(BPFS-1, BPFS-2, BPFS-3 및 BPFS-4)들을 합성하였다. 이때 BPFS들의 중합반응에 사용된 diazo 매크로단량체인 PFAMI의 분자량은 수평균분자량(Mn)이 3,800이고, 무게평균분자량(Mw)이 5,800인 매크로단량

체가 사용되었다. 또한 공단량체인 SiMA는 18.4~44.4wt.% 농도범위에서 반응몰비인 SiMA/PFAMI가 2.0/1.0, 3.6/1.0, 5.4/1.0 및 7.2/1.0 에서 반응시켜 첨가된 SiMA의 농도증가에 따라 4개의 블록공중합체인 BPFs-1, BPFs-2, BPFs-3 및 BPFs-4 를 각각 합성하였다. 합성된 블록공중합체의 불소농도 변화 또는 실리콘농도 변화에 대한 표면물성과 표면개질효과에 관하여 각각 조사하였다.

상기와 같은 각각의 몰비변화에 대해서 합성된 4개의 BPFs 공중합체(BPFs-1, BPFs-2, BPFs-3 및 BPFs-4)의 분자량과 수율을 각각 조사하여 표 5-2-4에 나타내었다. 실험결과 공단량체인 SiMA의 농도변화 및 SiMA/PFAMI의 몰비변화에 따라 합성된 BPFs들의 수평균분자량(M_n)은 4,200~5,400 범위에서 합성되었고, 무게평균분자량(M_w)은 4,900~6,300 범위에서 각각 합성되었다. 그리고 합성된 BPFs들의 분자량분포는 1.13~1.20 범위를 나타내었으며, 반응 후 얻어진 BPFs들의 수율(yield)은 73~82wt.% 범위에서 회수되었다. 또한 합성된 BPFs들의 FA농도 및 SiMA농도변화에 따른 고유접촉각 변화와 BPFs들의 일정농도가 함유된 PVC필름표면의 접촉각 변화를 조사하여 표 5-2-5에 나타내었다. 즉 4개의 BPFs 공중합체들에 함유된 FA 및 SiMA 농도변화에 대한 고유접촉각과 1.0wt.%의 BPFs를 첨가한 BPFs/PVC 혼합물로 구성된 PVC필름 표면에서의 접촉각을 각각 조사하였다.

실험결과 합성된 4개의 블록 공중합체(BPFs)는 반응에 참여한 단량체인 FA와 SiMA의 농도변화에 따라 고유접촉각이 변화되고 있음을 보여주고 있다. 또한 BPFs/PVC 혼합물에서도 FA와 SiMA의 농도변화에 따라 접촉각이 변화되고 있음을 보여주고 있다. 즉, FA농도가 42.1~61.8wt.%범위에서 FA농도가 감소될수록 고유접촉각(inherent contact angles)은 117.6° 에서 115.7° 까지 감소되었다. 그리고 BPFs의 첨가농도가 1.0wt.%로 첨가된 PVC필름 표면의 접촉각은 115.2° 에서 113.9° 까지 감소되는 것을 알 수 있다. 또한 같은 반응조건에서 측정된 접촉각인 MI에 대해서도 유사한 결과를 보여주고 있어 불소농도의 증가와 SiMA농도의 감소에 따라서 고분자 표면에서의 고유접촉각은 증가되는 경향을 나타내고 있다. 또한 BPFs/PVC의 혼합물의 경우 PVC필름 표면에 불소농도가 1.0wt.%로 낮음에도 불구하고 접촉각의 증가를 나타내는 것은 불소함유기들이 나타내는 표면배치성 때문이다. 그러나 SiMA의 농도가 증가하는 경우 접촉각이 낮아지는 것은 상대적으로 불소함유기들 보다 표면배치성

이 낮은 실리콘기들의 영향 때문으로 추정되었다. 따라서 합성된 BPFS 공중합체의 표면개질효과를 나타내는 접촉각은 FA의 농도와 SiMA의 농도에 영향을 받고 있음을 알수 있다. 그러나 공단량체인 SiMA의 첨가농도가 증가하여도 측정된 접촉각은 크게 변화되지 않고 있다.

표 5-2-4. 블록공중합체의 분자량 및 수율

BPFS	PFAMI (g)	SiMA (g)	Mole ratio of (SiMA/PFAMI)	Molecular weight			Yield (wt.%)
				Mn	Mw	Mw/Mn	
BPFS-1	4.0	0.9	2.0	4,300	4,960	1.15	82~84
BPFS-2	4.0	1.6	3.6	4,600	5,200	1.13	73~75
BPFS-3	4.0	2.4	5.4	4,910	5,900	1.20	78~80
BPFS-4	4.0	3.2	7.2	5,400	6,200	1.16	75~82

● Solid content(PFAMI + SiMA) → 10wt.% of THF.

표 5-2-5. 블록공중합체 및 PVC 혼합물의 접촉각

BPFS	FA content (wt.%)	SiMA content (wt.%)	FA+SiMA content (wt.%)	Contact Angle on BPFS (deg.)		Contact Angle on BPFS(1.0wt.)/PV C(deg.)	
				Water	MI	Water	MI
BPFS-1	61.8	18.4	81.5	117.6	95.5	115.2	92.2
BPFS-2	54.1	28.6	82.7	117.1	93.1	114.5	90.6
BPFS-3	47.3	37.5	84.8	116.0	91.0	114.2	85.3
BPFS-4	42.1	44.4	86.5	115.7	89.4	113.9	83.2

2) 블록공중합체의 FT-IR 분석

합성된 주단량체인 PFAMI와 공단량체인 SiMA를 반응시켜 블록공중합체인 BPFS-1, BPFS-2, BPFS-3 및 BPFS-4 를 각각 합성하였다. 합성된 BPFS들의 합성 여부 및 분자구조를 확인하기 위해서 FT-IR분석을 수행하였다. 합성된 공중합체중 BPFS-2를 예로서 FT-IR분석을 수행하여 그림 5-2-9에 나타내었다. 분석결과 BPFS-2의 스펙트럼은 PFAMI 스펙트럼과 공단량체로 첨가된 SiMA에서 유래된 스트래칭들이 잘 나타나고 있다. 즉 블록 공중합체의 FT-IR분석결과 PFAMI에서 유래된 피크들인 파장 1740 cm^{-1} 에서는 ester기인 C=O 스트래칭이 나타나고 있고, $1100\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 에서는 불소기인 C-F(CF_2 , CF_3) 스트래칭이 강하게 나타나고 있다. 그러나 PFAMI의 스펙트럼과는 달리 공단량체인 SiMA에서 유래된 파장 $2800\sim 2950\text{ cm}^{-1}$ 에서는 탄화수소기인 C-H 스트래칭(CH_2 , CH_3)과 파장 1740 cm^{-1} 에서는 에스터기인 C=O스트래칭이 잘 나타나고 있다. 그리고 파장 $800\sim 850\text{ cm}^{-1}$ 및 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 에서는 실리콘기인 Si-O 및 Si-C 스트래칭이 나타나고 있다. 그리고 주단량체인 FA 및 공단량체인 SiMA에서 유래된 관능기들을 함유하고 있는 PFAM 및 PFAMI의 피크가 모두 각 파장에서 잘 나타나고 있다. 또한 BPFS 합성의 매크로개시제인 ACPC에서 유래된 CH_2CH_2 기들의 스트래칭은 PFAMI의 FT-IR 분석결과와 비교하여 크게 감소되었음을 보여주고 있어 BPFS는 PFAMI로부터 잘 합성되었음을 보여주고 있다.

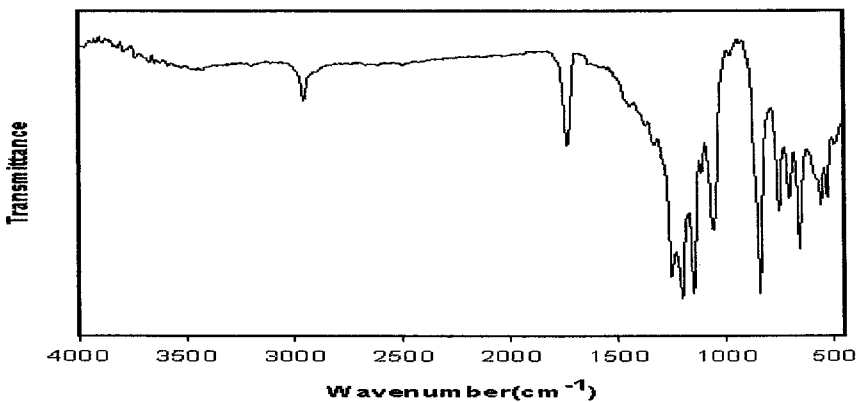


그림 5-2-9. 블록공중합체의 FT-IR 스펙트럼

3) 블록공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 분석

이미 FT-IR 분석에서 확인되었듯이 합성된 BPFs 공중합체가 갖는 프로톤기(H)들의 함유여부를 조사하기 위해서 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 수행하였다. 합성된 BPFs는 양말단에 단량체인 FA와 SiMA에서 유래된 불소기와 실리콘기가 함유되어 있다. 블록공중합체인 BPFs는 구조식에서 알 수 있는 바와 같이 [PFA~] 블록과 [PSiMA~] 블록이 AB형 블록형태로 합성되어 있다. 이러한 구조를 갖는 블록공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 분석(CDCl_3 , δ in ppm)을 BPFs-2를 예로서 수행하여 그림 5-2-10에 나타내었다. 분석결과 블록공중합체가 갖는 프로톤기들은 FA에서 유래된 프로톤기들인 COCH_2 (4.3 ppm), $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ (2.5~2.7 ppm), CH_2CH (2.1~2.3 ppm), CHS (3.7 ppm), CH_3C (2.2~2.3 ppm) 등이 잘 나타나고 있다. 그리고 SiMA에서 유래된 프로톤기들인 COOCH_2 (4.2 ppm), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (2.6~2.8 ppm), CCH_3 (2.0~2.1 ppm), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}$ (1.7~1.8 ppm) 및 $\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$ (0.0 ppm) 등의 프로톤기들이 각각 잘 나타나고 있다. 이와 같이 합성된 BPFs는 단량체인 FA로부터 합성된 PFAM, PFAMI의 함유기들과 공단량체로 사용된 SiMA로부터 유래된 함유기들을 모두 함유하고 있다. 따라서 합성된 BPFs는 (1)~(17)까지 각 프로톤기들이 잘 나타나 있어 매크로단량체인 PFAMI와 공단량체인 SiMA로부터 잘 합성되었음을 알 수 있다.

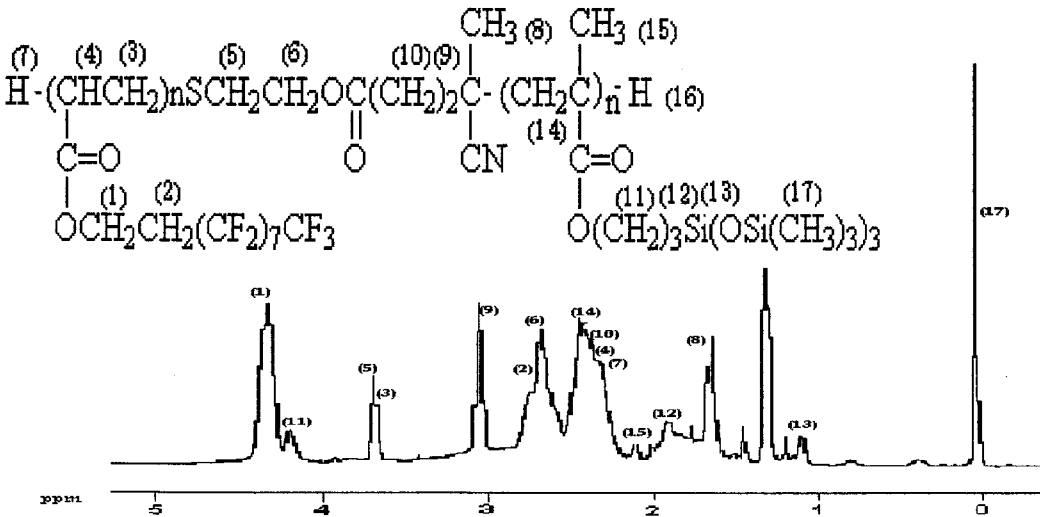


그림 5-2-10. 블록공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼

4) 블록공중합체의 DSC 분석

합성된 블록 공중합체(BPFS)의 물리적 특성을 파악하기 위해서 공중합체 고유의 유리전이온도(T_g)를 분석하였다. 일반적으로 고분자의 유리전이온도(T_g)는 합성된 고분자의 분자량, 공중합체의 종류, 고분자의 결정화도 및 수소결합등의 형태에 따라 영향을 받는다. 따라서 합성된 고분자의 물리적 및 화학적 특성변화는 고분자의 T_g 를 분석함으로써 알 수 있다. 블록 공중합체의 경우 고분자가 블록을 구성하는 두 단량체 또는 중합체의 종류 및 크기에 따라 유리전이온도가 변화될 수 있다. 또한 어떤 고분자가 다른 고분자와 혼합(blend)될 때 두 고분자의 혼합여부, 즉 고분자혼합물의 혼화성(imsibility) 및 상용성(compatibility)등의 물리적 특성은 유리전이온도로부터 알 수 있다. 불소고분자의 단점인 혼화성과 상용성을 향상시키기 위해서 접착성과 밀착성이 뛰어난 실리콘화합물인 SiMA를 사용하여 불소-실리콘계 블록 공중합체(BPFS)를 합성하였다. 공단량체로 사용된 SiMA의 농도변화에 따라 합성된 블록 공중합체(BPFS)들인 (a) BPFS-1, (b) BPFS-2, (c) BPFS-3 및 (d) BPFS-4 의 T_g 를 각각 분석하였다. 합성된 블록 공중합체(BPFS)들의 유리전이온도(T_g)를 DSC로 분석하여 그림 5-2-11에 나타내었다. 분석결과 합성된 BPFS는 SiMA의 농도가 증가함에 따라 T_g 가 48.27~50.33℃에서 변화되었다. 그러나 공중합체에 첨가된 SiMA농도가 증가할수록 블록 공중합체의 유리전이온도는 감소되는 경향을 보이고 있다. 즉 BPFS-1(FA = 61.8wt.%, SiMA = 18.4wt.%)의 경우 T_g 가 50.33℃로 분석되었고, SiMA농도가 가장 큰 BPFS-4(FA = 42.1wt.%, SiMA = 44.4wt.%)의 경우 T_g 가 49.27℃로 분석되어 공단량체인 SiMA의 농도가 증가할수록 T_g 가 감소되는 경향을 보이고 있다. 또한 BPFS에 함유된 SiMA 농도가 18.4wt.%에서 44.4wt.%까지 증가되었음에도 불구하고 T_g 값은 크게 증가하지 않는다. 이것은 블록 공중합체(BPFS)의 합성에 실리콘 단량체를 사용하면 혼화성과 상용성을 개선시키는데 있어 어느 정도 효과적이라는 것을 알 수 있다. 그러나 공단량체인 SiMA의 농도가 50wt.%이상 증가될 경우 합성된 블록 공중합체들의 유리전이온도가 어느 정도 감소될 것인지는 연구되지 않았다. 다만 실험결과로부터 예측될 수 있는 것은 합성된 블록공중합체에 SiMA의 농도가 증가될수록 유리전이온도는 감소되는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 합성된 블록 공중합체는 실리콘농도가 증가될수록 다른 고분자인 PVC와의 혼합물에

서 유리전이온도를 감소시켜 두 고분자의 상용성과 혼화성을 증가시키는 효과를 부여한다는 것을 알 수 있다. 따라서 불소고분자가 다른 고분자와 혼합될 경우 불소고분자의 단점인 상용성과 혼화성, 접착성과 점착성 등의 문제를 개선하기 위해서는 불소 실리콘 공중합체를 사용하면 어느정도 개선시킬 수 있는 것으로 추정되었다.

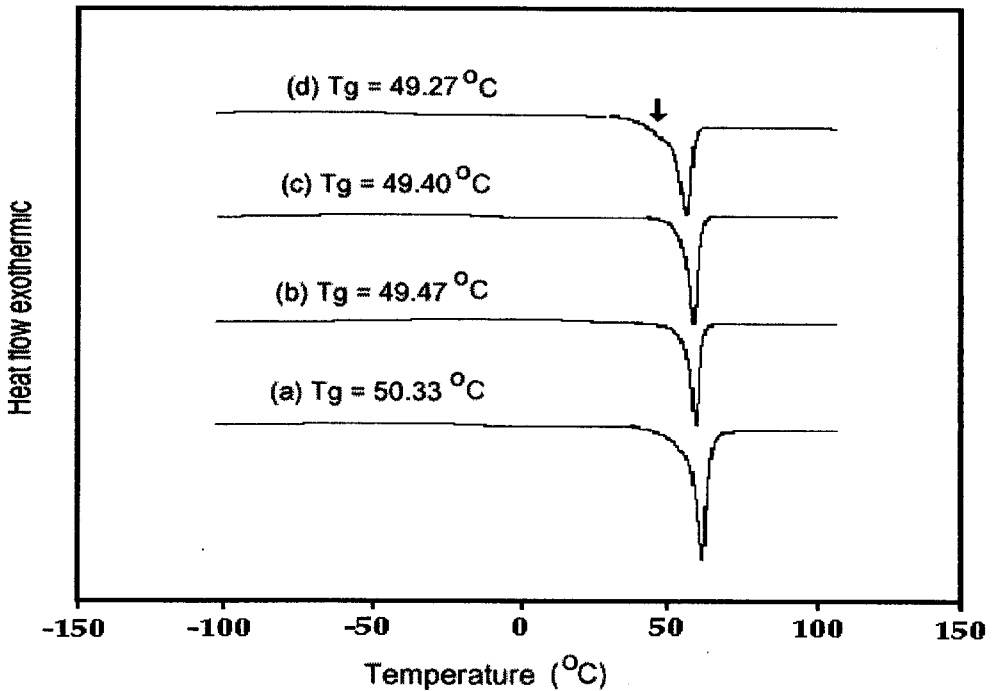


그림 5-2-11. 블록공중합체의 DSC 스펙트럼((a) BPFS-1, (b) BPFS-2, (c) BPFS-3, and (d) BPFS-4).

2. 블록공중합체의 표면자유에너지

블록 공중합체인 BPFS합성의 주단량체인 PFAMI와 공단량체인 SiMA의 농도 변화를 통해서 4개의 블록공중합체인 BPFS-1, BPFS-2, BPFS-3 및 BPFS-4 를 각각 합성하였다. 합성된 4개의 블록공중합체들의 고유표면자유에너지를 조사하기 위해

서 THF 대비 BPFs의 농도를 1.0wt.% 및 2.0wt.%로 첨가한 용액을 조제하여 이미 앞장에서 설명한 필름성형장치로부터 필름을 제조하였다. 제조된 필름의 접촉각 측정을 통해서 고유표면자유에너지를 조사하여 표 5-2-6에 나타내었다.

실험결과 블록 공중합체들의 고유표면자유에너지는 용매인 THF에 대하여 BPFs의 첨가농도가 각각 1.0wt.% 및 2.0wt.% 인 경우 두 농도에서 모두 유사한 값을 나타내었다. 그러나 블록공중합체들중 반응몰비(SiMA/PFAMI = 2.0)가 가장 낮은 BPFs-1의 경우 고유표면자유에너지가 9.7~9.8 dyne/cm로 분석되었고, 반대로 반응몰비(SiMA/PFAMI = 7.2)가 가장 높은 BPFs-4의 경우 고유표면자유에너지가 12.6~12.8 dyne/cm를 나타내었다. 따라서 합성된 블록공중합체의 고유표면자유에너지는 반응에 참여한 SiMA의 농도가 증가할수록 증가하는 경향을 보이고 있다. 일반적으로 잘 알려진 불소계 고분자로서 불소수지인 PTFE의 고유표면자유에너지 18~20 dyne/cm의 값과 비교할 때 크게 낮은 값을 알 수 있다. 그러나 용매인 THF대비 공중합체의 첨가농도가 2.0wt.%이상의 농도는 검토되지 않았지만, 공중합체의 첨가농도가 그 이상 증가하여도 고유표면자유에너지는 크게 변화되지 않을 것으로 추정되었다. 따라서 합성된 BPFs는 과불소기를 갖는 주단량체인 FA농도가 증가할수록 고유표면자유에너지는 감소하지만, 반대로 SiMA 농도가 증가할수록 고유표면자유에너지는 증가되는 경향을 보였다. 실제로 SiMA의 농도가 18.4wt.%를 나타내는 BPFs-1의 경우가 SiMA농도가 44.4wt.% 인 BPFs-4 보다 고유표면자유에너지가 낮게 나타나고 있다. 그러나 공단량체인 SiMA의 농도가 증가할수록 표면개질특성의 상승효과는 작지만, 실리콘기들의 함유에 따른 물리적 특성인 상용성 및 혼화성등의 상승효과는 증가된다는 것을 앞장의 DSC 분석결과에서 확인된바 있다. 따라서 SiMA의 첨가농도가 증가하여도 고유표면자유에너지는 불소단량체 만으로 합성된 불소공중합체의 경우 (9~10dyne/cm)와 비교하여 크게 증가되지 않는 것을 알 수 있다. 또한 실리콘 고분자들의 고유표면자유에너지가 20~25 dyne/cm인 점을 고려할 때 고분자에 소량의 SiMA농도증가는 고유표면자유에너지에 큰 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러나 두 고분자의 혼합에 따른 최적의 상용성과 혼화성을 나타내면서 최소의 고유표면자유에너지를 나타내는 SiMA의 첨가농도는 앞으로 추가연구를 통해서 밝혀져야 할 것으로 판단되었다.

표 5-2-6. 블록공중합체의 고유표면자유에너지

BPFS	Inherent surface free energies, 1.0wt./THF (dyne/cm)	Inherent surface free energies, 2.0wt./THF (dyne/cm)
BPFS-1	9.8	9.7
BPFS-2	10.4	10.4
BPFS-3	11.6	11.5
BPFS-4	12.8	12.6

3. 블록공중합체/PVC 혼합물의 물성분석

가. 블록공중합체/PVC 혼합물의 XPS 분석

합성된 블록공중합체(BPFS)들의 표면물성을 조사하기 위해서 블록 공중합체가 첨가된 혼합물로 이루어진 필름표면의 XPS 분석을 수행하였다. 먼저 분석용 시편은 BPFS/PVC 혼합물로 구성된 필름을 사용하여 필름표면에서 각 원소들이 나타내는 농도분포를 조사하였다. 일반적으로 극소수성기인 과불소기를 갖는 공중합체는 고분자인 PVC의 표면에서 표면층에 배향성을 갖는다는 것이 이미 랜덤공중합체/PVC 혼합물에서 확인되었다. 합성된 블록공중합체는 극소수성기인 과불소기 및 실리콘기를 동시에 일정농도씩 함유하고 있다. 공기-고분자의 계면에서 첨가된 블록 공중합체가 갖는 과불소기와 실리콘기가 공기층에 배향성을 나타내는지 확인하였다. 그 예로 2.0wt.%의 BPFS-2를 첨가한 BPFS-2/PVC 혼합물로 이루어진 필름표면에서 발산각 증가(고분자표면에서 내부쪽으로의 깊이)에 따라 나타내는 각 원소들의 농도분포와 접촉각 변화에 따른 농도분포의 관계를 조사하여 그림 5-2-12에 나타내었다.

분석결과 불소원소(F_{1s})는 발산각이 표면층인 5° 에서 가장 높은 농도를 나타내고 있으며, 내부쪽인 90° 쪽으로 갈수록 농도가 감소되는 경향을 보이고 있다. 반대로 탄소원자(C_{1s})는 발산각의 증가에 따라 표면 쪽보다는 내부 쪽으로 갈수록 탄소원자의 농도가 증가되는 현상을 나타내고 있다. 그리고 실리콘원소(Si_{2p})의 경우도 표면 층에서부터 내부 쪽으로 갈수록 감소되는 경향을 보이고 있다. 그러나 산소원소(O_{1s})는 표

면 측에서부터 내부 쪽까지 농도변화가 거의 없다. 따라서 BPFs/PVC 혼합물로 구성된 필름표면에서는 첨가된 블록 공중합체(BPFs)의 주성분인 과불소기는 주로 공기 측인 표면 쪽에 배치되어 있는 것으로 추정되었다. 이러한 분석결과는 공기-고분자계의 계면에서 블록공중합체/PVC 혼합물로 이루어진 필름표면의 경우 과불소기와 실리콘기들이 주로 표면배치성을 나타내기 때문에 우수한 표면개질효과를 갖는 것으로 추정되었다.

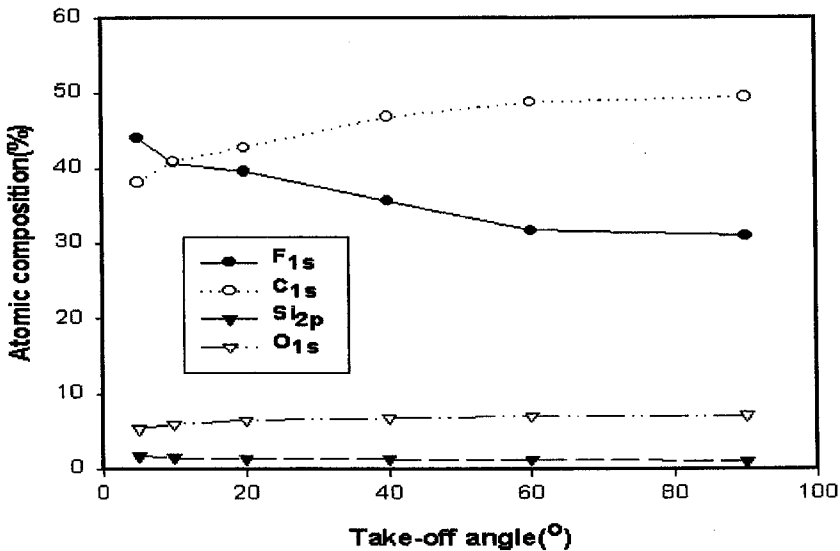


그림 5-2-12. 블록공중합체(2.0wt.)/PVC 혼합물의 XPS 분석

나. 블록공중합체/PVC 혼합물의 DSC 분석

일반적으로 고분자-고분자 혼합물의 경우 유리전이온도(glass transition temperature : T_g)가 한개로 나타날 경우 두 고분자는 혼화성과 상용성이 좋은 것으로 알려지고 있다. 그러나 두 고분자혼합물이 각각 두 개의 T_g 를 나타낸다면 두 고분자는 완전히 혼합되지 않고 상분리가 일어나 상용성과 혼화성이 좋지 않은 특성을 보인다. 합성된 블록 공중합체인 BPFs 고유의 유리전이온도(T_g)는 BPFs에 함유된 SiMA의 농도가 증가함에 따라 고유유리전이온도가 $50.33^\circ\text{C} \rightarrow 48.27^\circ\text{C}$ 로 감소되는

경향을 보였다. 그러나 이러한 블록 공중합체를 다른 고분자에 혼합할 경우 두 고분자 혼합물(BPFS/PVC)의 혼화성 및 상용성이 어떻게 나타낼것인가를 확인하기 위해서는 T_g 분석이 필수적이다. 따라서 BPFS/PVC 혼합물의 물리적 특성을 조사하기 위해서 PVC에 블록공중합체인 BPFS-2를 예로하여 2.0wt.% 첨가한후 두 고분자 혼합물의 T_g 를 분석하여 그림 5-2-13에 나타내었다. 또한 두 고분자의 혼합물인 BPFS/PVC blend, PVC 및 BPFS-2의 T_g 를 비교·분석하여 표 5-2-7에 각각 나타내었다.

분석결과 블록공중합체(BPFS-2)의 첨가농도가 2.0wt.%로 매우 낮은 농도임에도 불구하고 두 중합체의 유리전이온도(T_g)가 56.4°C로 분석되었다. 또한 이미 앞장에서 BPFS-2의 고유유리전이온도는 49.5°C로 분석된바 있고, 문헌에 보고된 PVC 고유의 유리전이온도(T_g)는 97.0°C인 것으로 알려져 있다. BPFS-2/PVC 혼합물의 유리전이온도(T_g)는 블록공중합체인 BPFS-2의 T_g 와 PVC의 T_g 사이의 중간온도인 56.4°C를 나타내었다. 따라서 본연구에서 합성된 블록 공중합체와 PVC의 혼합에 따른 상용성과 혼화성은 어느정도 좋은 것으로 평가되었다. 그리고 불소공중합체의 단점인 상용성과 혼화성 문제의 해결을 위해서 사용된 실리콘화합물인 SiMA의 첨가는 불소실리콘 블록공중합체의 상용성과 혼화성을 상승시키는 효과를 주는 것으로 평가되었다.

표 5-2-7. 블록공중합체, PVC 및 혼합물의 유리전이온도

Polymers	BPFS-2	BPFS-2(2.0wt.%) /PVC blend	PVC
T_g (°C)	49.5	56.4	97.0

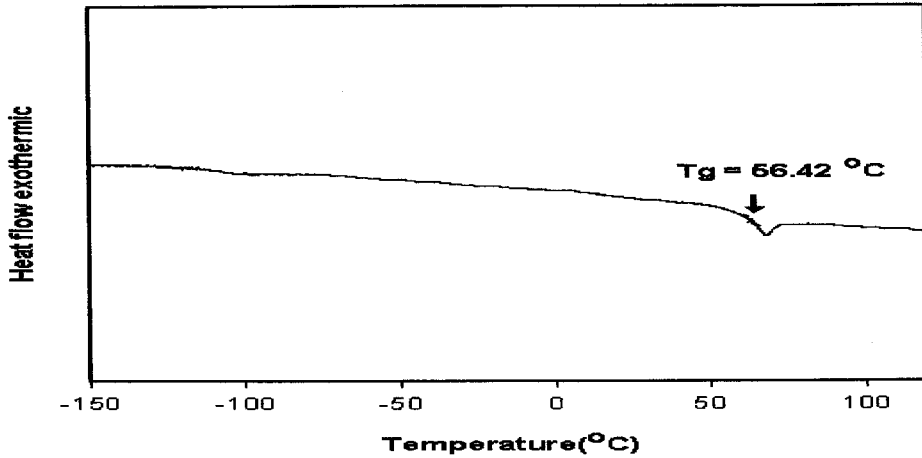


그림 5-2-13. 블록공중합체 및 PVC 혼합물의 DSC 스펙트럼

4. 블록공중합체의 표면개질효과

합성된 블록공중합체(BPFS)들을 PVC수지에 첨가하여 BPFS의 첨가농도변화에 대한 BPFS/PVC 혼합물로 이루어진 필름표면의 표면자유에너지를 조사하였다. 합성된 블록 공중합체인 BPFS-1, BPFS-2, BPFS-3 및 BPFS-4를 PVC에 각각 0.3~2.0wt%의 농도범위에서 첨가하여 필름상으로 만든후 접촉각 측정을 통해서 각각의 표면자유에너지를 조사하였다. PVC에 대한 BPFS의 첨가농도변화에 따른 표면자유에너지의 변화를 조사하여 그림 5-2-14에 나타내었다.

PVC비닐수지에 BPFS의 농도를 0.3wt%에서 2.0wt%까지 변화시켜 제3장에서 언급된 방법인 용매혼합(solvent blend)방법으로 용해한 후 용매캐스팅(solvent diecasting)하여 PVC필름을 제조하였다. 공중합체가 첨가된 PVC필름표면에서의 표면자유에너지를 분석한 결과 블록공중합체의 첨가농도가 증가할수록 표면자유에너지가 감소되는 경향을 나타내었다. 즉 BPFS/PVC 혼합물에서 PVC에 대한 블록 공중합체의 첨가농도가 0.3~2.0wt% 범위에서 첨가농도의 증가에 따라 표면자유에너지가 크게 감소되어 PVC수지에 BPFS 공중합체의 첨가농도가 2.0wt%에서 공중합체들의 표면자유에너지는 11~14 dyne/cm의 값을 보이고 있다. 그리고 BPFS들의 첨가농도가

0.3wt.%에서는 표면자유에너지가 13~17 dyne/cm의 범위를 나타내고 있다. 이러한 표면자유에너지의 변화는 PVC에 첨가된 BPFS의 농도가 2.0wt.%로 매우 낮은 농도에도 불구하고 BPFS-1의 고유표면자유에너지인 9.7 dyne/cm과 비교할 때 혼합에 따른 표면자유에너지의 차이는 크지 않다. 이와 같은 현상은 BPFS/PVC 혼합물로 이루어진 표면에서 극소수성을 나타내는 불소기와 실리콘기들이 주로 PVC필름 표면 쪽에 분포되어 있기 때문으로 추정되었다. 또한 합성된 블록공중합체들 중 BPFS-1(FA=61.8wt.%, SiMA=18.4wt.%)이 PVC필름의 표면자유에너지가 가장 낮게 나타나고 있다. 이것은 PVC수지에 첨가된 BPFS의 첨가농도가 2.0wt.%이하로 소량임에도 불구하고 대부분 PVC-공기 계에서 첨가된 공중합체들이 PVC표면층에 분포되어 있음을 의미한다. 따라서 합성된 BPFS 공중합체를 표면개질 첨가제로서 사용할 경우 PVC 필름의 표면자유에너지를 크게 낮출 수 있어 우수한 표면개질효과를 나타내는 것으로 평가되었다.

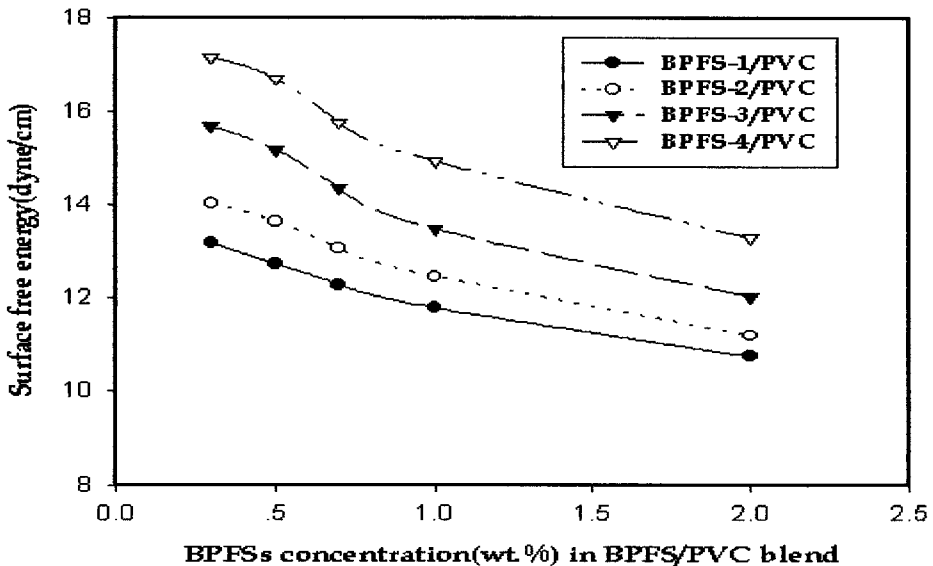


그림 5-2-14. 블록공중합체/PVC 혼합물의 표면자유에너지

제3절 그래프트공중합체

1. 그래프트공중합체의 합성

가. Dihydroxyl-terminated MAC의 합성 및 물성

1) Dihydroxyl-terminated MAC의 합성

폴리우레탄 불소실리콘 그래프트 공중합체(polyurethane fluorosilicone graft copolymer; PUFSG)는 주단량체인 2개의 히드록시기($\sim\text{OH}$) 함유 매크로단량체(dihydroxyl-terminated macromonomer: MAC)와 TDI의 우레탄(urethane)반응에 의해 합성되었다. 이 반응에서 dihydroxyl-terminated MAC는 불소 단량체인 FA와 실리콘 단량체인 SiMA 및 분자량조절제로서 양말단에 2개의 히드록시기($\sim\text{OH}$)를 함유하고 있는 TG와의 반응으로부터 TG-PFA-PSiMA의 형태로 합성되었다. Dihydroxyl-terminated MAC의 합성반응에서 반응몰비는 FA/SiMA가 1.0/0.0, 0.8/0.2 및 0.6/0.4에서 합성하였고 분자량조절제인 TG량은 단량체농도(FA+SiMA)의 7.5wt.%, 12.5wt.% 및 17.5wt.%에서 각각 사용되었다. 합성된 dihydroxyl-terminated MAC는 단량체들의 반응몰비(FA/SiMA)와 분자량조절제인 TG량의 변화로부터 여러 가지 분자량을 갖는 dihydroxyl-terminated MAC-1, MAC-2, 및 MAC-3를 각각 합성하였다. 따라서 이하에서는 FA와 SiMA로부터 합성된 dihydroxyl-terminated MAC의 합성여부, 구조 및 물성 등에 관하여 조사하였다.

상기와 같은 반응조건에서 각각의 합성된 dihydroxyl-terminated MAC의 분자량을 GPC로 분석하여 표 5-3-1에 나타내었다. 분석결과 합성된 dihydroxyl-terminated MAC의 분자량은 각각의 몰비(FA/SiMA)변화에 대하여 TG농도가 증가할수록 분자량이 감소되고 있다. 즉 dihydroxyl-terminated MAC-1, MAC-2 및 MAC-3의 경우 TG농도가 단량체(FA+SiMA) 사용량의 17.5wt%에서는 수평균분자량(M_n)이 1,000~1,100범위에서 합성되었고, 무게평균분자량(M_w)은 1,100~1,200의 범위에서 각각 합성되었다. TG농도가 12.5wt%에서는 수평균분자량(M_n)이 1,300~1,500범위에서 합성되었고, 무게평균분자량(M_w)이 1,600~1,800 범위에서 합성되었다. 그리고, TG농도가 7.5wt%에서는 수평균분자량(M_n)이 2,000~2,300범위에서 합성되었고, 무게평균분자량

(Mw)이 2,200~2,600 범위에서 각각 합성되었다. 따라서 분자량 조절제인 TG농도가 증가할수록 합성된 dihydroxyl-terminated MAC의 분자량이 감소되고 있음을 알 수 있다. 또한 합성된 dihydroxyl-terminated MAC(MAC-1, MAC-2 및 MAC-3)는 분자량분포(molecular weight distribution)를 나타내주는 다분산계수(polydispersity)인 M_w/M_n 가 1.10~1.30로 분석되어 분자량이 어느정도 균일한 dihydroxyl-terminated MAC가 합성되었음을 알 수 있다. 또한 합성된 dihydroxyl-terminated MAC는 반응에 참여한 FA와 SiMA의 농도변화에 따라 합성되었다. 즉 합성된 MAC-1는 단량체인 반응몰비(FA/SiMA)가 1.0/0.0 으로서 FA농도가 82.5wt.%이고, SiMA가 함유되지 않은 순수한 불소계 PFA 매크로단량체이다. 그러나 MAC-2는 단량체인 반응몰비(FA/SiMA)가 0.8/0.2로서 FA농도가 68.0wt.%이고, SiMA농도가 14.0wt.%인 불소실리콘 매크로단량체이다. 그리고 MAC-3는 단량체인 반응몰비(FA/SiMA)가 0.6/0.4로서 FA농도가 53.0wt.%이고, SiMA농도가 28.5wt.%로서 실리콘농도가 MAC-2보다 더욱 증가된 매크로단량체이다. 따라서 합성된 dihydroxyl-terminated MAC는 FA농도가 53.0~82.5wt.%의 농도범위에서 변화되었고, SiMA농도는 0~28.5wt.%의 농도범위를 갖는 매크로단량체로서 실리콘농도증가에 따라 여러 가지 분자량의 MAC로 합성되었다. 그리고 합성된 dihydroxyl-terminated MAC는 단량체(FA+SiMA) 농도가 81.5~82.5wt.% 범위에서 각각 일정하게 유지되었다.

2) Dihydroxyl-terminated MAC의 FT-IR 분석

합성된 dihydroxyl-terminated MAC는 주단량체인 FA와 공단량체인 SiMA의 몰비변화(FA/SiMA = 1.0/0.0(MAC-1), 0.8/0.2(MAC-2) 및 0.6/0.4(MAC-3))에 따라 각각 합성되었다. 또한 dihydroxyl-terminated MAC의 분자량변화에 따른 그래프트 공중합체의 영향을 조사하기 위해서 몰비변화와 함께 분자량조절제인 TG의 농도변화(7.5~17.5wt.%)에 따라 각각 합성되었다. 이와 같이 합성된 dihydroxyl-terminated MAC가 갖는 관능기들의 함유여부 및 구조를 확인하기 위해서 FT-IR분석을 수행하였다. 그림 5-3-1에 dihydroxyl-terminated MAC의 합성에 사용된 주단량체인 FA, 공단량체인 SiMA 및 분자량조절제인 TG가 갖는 관능기들의 FT-IR 분석결과를 각각 나타내었다. 그리고 그림 5-3-2에서는 몰비변화에 따라 합성된

dihydroxyl-terminated MAC-1, MAC-2 및 MAC-3의 FT-IR 분석결과를 나타내었다.

표 5-3-1. Dihydroxyl-terminated MAC의 분자량변화

MAC	Mole ratio (FA/SiMA)	TG (wt.%)	Molecular weights of macromonomer(ave.)			FA Content (wt.%)	SiMA Content (wt.%)	FA+SiMA Content (wt.%)
			Mn	Mw	Mw/Mn			
MAC-1	1.0/0.0	17.5	1,047	1,174	1.12	82.5	0	82.5
		12.5	1,482	1,663	1.12			
		7.5	2,232	2,579	1.16			
MAC-2	0.8/0.2	17.5	1,034	1,208	1.10	68.0	14.0	82.0
		12.5	1,410	1,655	1.17			
		7.5	2,165	2,367	1.09			
MAC-3	0.6/0.4	17.5	1,101	1,162	1.06	53.0	28.5	81.5
		12.5	1,352	1,726	1.28			
		7.5	2,080	2,286	1.10			

● Solid content(FA + SiMA + TG) → 20wt.% of MEK.

분석결과 그림 5-3-1에서와 같이 dihydroxyl-terminated MAC합성의 단량체인 FA, SiMA 및 TG등 각각의 단량체가 갖는 관능기들의 스트래칭이 잘 나타나고 있다. Dihydroxyl-terminated MAC합성의 주단량체인 FA가 갖는 관능기는 파장 1100-1300 cm^{-1} 부근에서 C-F (CF_2 , CF_3) 스트래칭이 강하게 나타나고 있다. 그리고 파장 1740 cm^{-1} 부근에서는 에스터기인 C=O 스트래칭이 나타나고, 파장 2800~3000 cm^{-1} 에서는 C-H(CH_2 , CH_3)스트래칭이 나타나고 있다. 또한 공단량체인 SiMA는 파장 2800~2900 cm^{-1} 부근에서 C-H 스트래칭이 강하게 나타나고 있고, 파장 1740 cm^{-1} 부근에서는 에스터기인 C=O 스트래칭이 나타나고 있다. 그리고, 파장 1000~1100 cm^{-1} 및 800~850 cm^{-1} 부근에서는 SiC 및 SiO 스트래칭이 각각 강하게 나타나고 있다. 그리고 분자량조절제인 TG는 파장 3300~3500 cm^{-1} 에서 히드록시기인 OH스트래칭이 강하게

나타나고 있으며, 파장 2800~2930 cm^{-1} 에서는 C-H(CH_2)스트래칭이 나타나고 있다. 그리고 파장 2450~2560 cm^{-1} 에서는 멀캅토기인 S-H스트래칭이 잘 나타나고 있다. 따라서 dihydroxyl-terminated MAC 합성의 단량체들의 관능기가 나타나고 있다.

또한 그림 5-3-2에는 단량체인 FA/SiMA 몰비변화 및 분자량조절제인 TG의 농도변화에 따라 합성된 각각의 dihydroxyl-terminated MAC((a) MAC-1, (b) MAC-2 및 (c) MAC-3)들의 FT-IR 분석결과를 각각 나타내었다. 분석결과 dihydroxyl-terminated MAC-1(a)의 경우 SiMA가 함유되지 않은 FA/SiMA 몰비가 1.0/0.0인 경우로서 단량체인 FA에서 유래된 관능기들의 peak인 파장 1100~1300 cm^{-1} 부근에서는 C-F(CF_2 , CF_3) 스트래칭이 강하게 나타나고 있으며, 파장 1740 cm^{-1} 에서는 C=O 스트래칭이 나타나고 있어 dihydroxyl-terminated MAC합성의 주단량체인 FA의 FT-IR분석결과와 유사한 구조를 부여주고 있다. 그리고, 파장 3400~3500 cm^{-1} 에서는 분자량조절제인 TG에서 유래된 하이드록시기인 OH스트래칭이 소량 나타나고 있다. Dihydroxyl-terminated MAC-2(b)는 FA/SiMA 몰비가 0.8/0.2인 경우로서 단량체인 FA와 SiMA에서 유래된 스트래칭인 파장 2800~3000 cm^{-1} 부근에서 C-H 스트래칭이 나타나고, 1740 cm^{-1} 부근에서 에스터기인 C=O 스트래칭이 나타나고 있다. 그리고 FA에서 유래된 파장 1100~1300 cm^{-1} 부근에서 C-F(CF_2 , CF_3)스트래칭이 강하게 나타나며, SiMA에서 유래된 파장 1000~1100 cm^{-1} 및 800~850 cm^{-1} 부근에서 SiC 및 SiO 스트래칭이 뚜렷하게 나타나고 있다. 그리고, 파장 3400~3500 cm^{-1} 에서는 분자량조절제인 TG에서 유래된 하이드록시기인 OH스트래칭이 소량 나타나고 있다. Dihydroxyl-terminated MAC-3(c)는 FA/SiMA 몰비가 0.6/0.4인 경우로서 MAC-2(b)보다 SiMA의 농도가 증가된 매크로단량체로서 공단량체인 SiMA에서 유래된 파장 2800~3000 cm^{-1} 부근에서 C-H(CH_3 , CH_2)스트래칭이 나타나고, 파장 1740 cm^{-1} 부근에서 에스터기인 C=O 스트래칭이 나타나고 있으며, 파장 1000~1100 cm^{-1} 및 800~850 cm^{-1} 부근에서 실리콘기인 Si-C 및 Si-O 스트래칭이 각각의 파장에서 뚜렷하게 나타나고 있다. 그리고, 파장 3400~3500 cm^{-1} 에서는 분자량조절제인 TG에서 유래된 하이드록시기인 OH스트래칭이 나타나고 있다. 이상의 분석결과에서 알 수 있는 바와 같이 FA/SiMA 몰비변화에 따라 합성된 dihydroxyl-terminated MAC들은 공단량체인 SiMA의 농도 증가에 기인한 실리콘 관능기(Si-C, Si-O)들의 피크증가로

부터 알 수 있다. 따라서 FA/SiMA 몰비변화에 따라 합성된 dihydroxyl-terminated MAC-1, MAC-2 및 MAC-3는 각각 잘 합성되었음을 보여주고 있다.

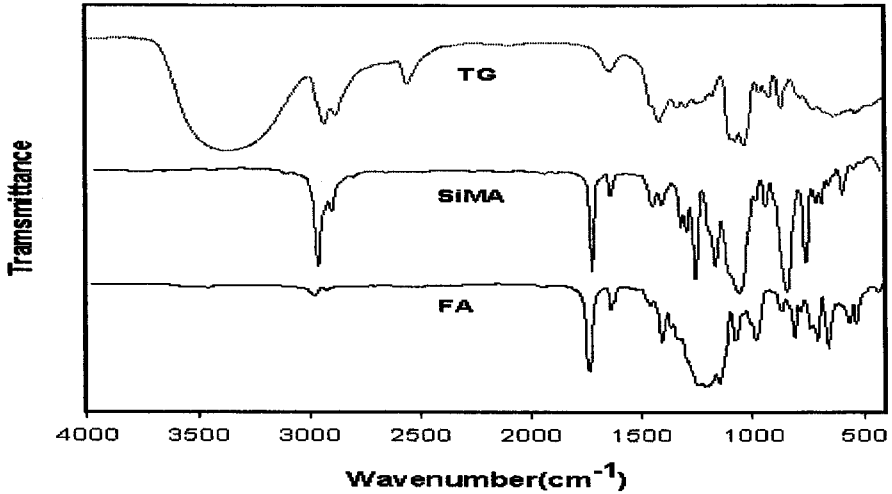


그림 5-3-1. FA, SiMA 및 TG의 FT-IR 스펙트럼

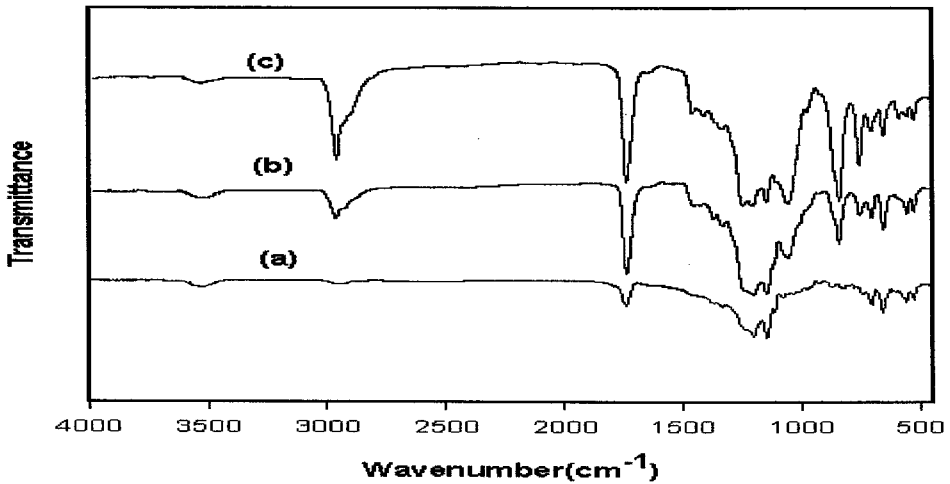


그림 5-3-2. MAC의 FT-IR 스펙트럼((a) MAC-1, (b) MAC-2, (c) MAC-3).

3) Dihydroxyl-terminated MAC의 $^1\text{H-NMR}$ 분석

그래프트 공중합체 합성의 주단량체인 dihydroxyl-terminated MAC의 합성여부 및 분자구조를 확인하기 위해서 프로톤(H)들의 함유여부를 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 통해서 수행하였다. Dihydroxyl-terminated MAC는 주단량체인 FA와 공단량체인 SiMA 및 분자량조절제로서 양말단에 2개의 하이드록시기(-OH)를 함유하는 TG와의 반응으로부터 합성되었다. 합성된 dihydroxyl-terminated MAC는 긴 측쇄기를 갖는 과불소기와 실리콘기로 구성되어 있다. $^1\text{H-NMR}$ 분석에 사용된 dihydroxyl-terminated MAC는 FA/SiMA 몰비가 0.6/0.4인 dihydroxyl-terminated MAC-3 가 사용되었다. 그리고 dihydroxyl-terminated MAC-3의 $^1\text{H-NMR}$ 분석에 사용된 용매는 TMS가 함유되지 않은 NMR용 클로로포름(CDCl_3)을 사용하였다. Dihydroxyl-terminated MAC-3의 $^1\text{H-NMR}$ (δ in ppm) 분석을 수행하여 그림 5-3-3에 각각 나타내었다.

분석결과 합성된 dihydroxyl-terminated MAC-3가 갖는 프로톤(H)들은 주단량체인 FA에서 유래된 COOCH_2 (4.3~4.5 ppm), $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ (2.4~2.6 ppm), SCHCOO (2.3~2.4 ppm) 및 CHCH_2 (3.7~3.9 ppm), CH_2COO (2.6~2.7 ppm)등이 각각 나타나고 있다. 그리고 공단량체인 SiMA에서 유래된 프로톤(H)들은 COOCH_2 (3.9~4.1 ppm), CH_2CH_2 (1.9~2.0 ppm), CH_2Si (1.0~1.2 ppm), $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ (0.0~0.2 ppm), CH_2CH (1.7~1.8 ppm), CHCOO (1.0~1.2 ppm) 및 CHCH_3 (1.3~1.4 ppm)등이 각각 나타나고 있다. 그밖에 고리전달체인 TG에서 유래된 프로톤들은 CH_2OH (2.7~2.9 ppm), HOCH_2 (3.0~3.1 ppm), CHOH (2.7~2.8 ppm) 및 CH_2S (3.5~3.6 ppm)가 각각 나타나고 있다. 따라서 합성된 dihydroxyl-terminated MAC는 (1)~(16)까지 단량체들이 함유하고 있는 각 프로톤기를 함유하고 있다.

나. 그래프트공중합체의 합성 및 물성

1) 그래프트공중합체의 합성 및 분자량변화

PUFSG는 주단량체인 dihydroxyl-terminated MAC와 우레탄반응의 주단량체인 TDI로부터 합성되었다. PUFSG 합성반응에서는 주 단량체인 dihydroxyl-terminated MAC(MAC-1, MAC-2 및 MAC-3)와 TDI를 반응몰비

(TDI/MAC)인 1.2/1.0, 1.5/1.0 및 2.0/1.0 에서 각각 변화시켜 합성하였다. 이 반응에서 매크로단량체인 MAC-1으로부터 합성된 PUFSG-1, MAC-2로부터 합성된 PUFSG-2 및 MAC-3로부터 합성된 PUFSG-3의 GPC 분석결과를 표 5-3-2에 각각 나타내었다.

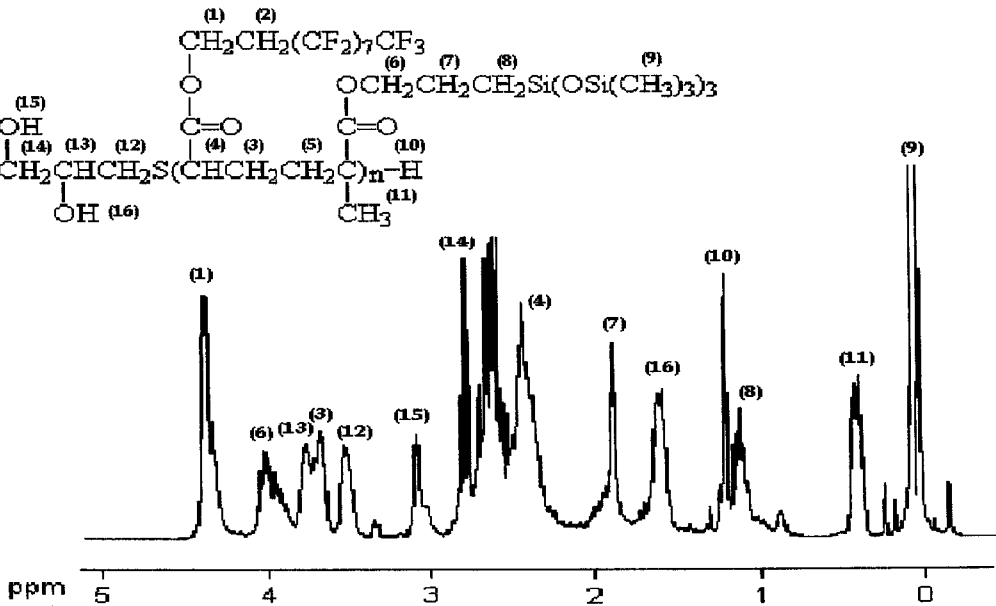


그림 5-3-3. Dihydroxyl-terminated MAC의 ¹H-NMR

GPC분석결과 상기의 물비변화에 따라 합성된 각각의 PUFSG의 분자량은 TDI/MAC의 몰비가 증가할수록 PUFSG의 분자량이 감소되는 경향을 보이고 있다. 즉 PUFSG의 합성반응에서 반응몰비(TDI/MAC)가 1.2/1.0 인 경우 MAC-1, MAC-2 및 MAC-3로부터 각각 합성된 PUFSG-1-1, PUFSG-2-1 및 PUFSG-3-1의 수평균분자량(Mn)은 5,800~6,900 범위이고, 무게평균분자량(Mw)은 6,900~7,300 범위를 갖는 올리고머(oligomer) 형태의 공중합체가 각각 합성되었다. 또한 반응몰비(TDI/MAC)가 1.5/1.0 인 경우도 MAC-1, MAC-2 및 MAC-3로부터 각각 합성된 PUFSG-1-2, PUFSG-2-2 및 PUFSG-3-2의 수평균분자량(Mn)이 3,700~4,000 범위이고, 무게평균분자량(Mw)은 4,300~4,600 범위에서 각각 합성되었다. 그리고 반응몰비(TDI/MAC)가 2.0/1.0 인 경우 MAC-1, MAC-2 및 MAC-3로부터 각각 합성된 PUFSG-1-3,

PUFSG-2-3 및 PUFSG-3-3의 수평균분자량(Mn)이 2,200~2,300 범위이고, 무게평균 분자량(Mw)은 2,600~2,800 범위에서 각각 합성되었다. 이와 같이 합성된 그래프트 공중합체(PUFSG)는 반응몰비(TDI/MAC)가 증가할수록 분자량이 감소되는 경향을 보이고 있다. 또한 합성된 PUFSG들의 분자량분포를 나타내는 다분산계수 (polydispersity)인 Mw/Mn가 각 반응에서 1.10~1.40 범위에서 분석되어 분자량이 어느정도 일정한 분자량분포를 갖는 공중합체가 합성되었다.

표 5-3-2. 그래프트공중합체의 합성 및 분자량변화

PUFSG	MAC	TDI/MAC mole ratio	Molecular weight		
			Mn	Mw	Mw/Mn
1-1	MAC-1	1.2/1.0	6,800	7,200	1.06
1-2	"	1.5/1.0	3,800	4,300	1.15
1-3	"	2.0/1.0	2,200	2,700	1.25
2-1	MAC-2	1.2/1.0	6,100	7,000	1.16
2-2	"	1.5/1.0	3,700	4,600	1.23
2-3	"	2.0/1.0	2,100	3,000	1.41
3-1	MAC-3	1.2/1.0	5,800	6,900	1.19
3-2	"	1.5/1.0	3,900	4,400	1.13
3-3	"	2.0/1.0	2,300	2,600	1.15

● Solid content(MAC + TDI) → 20wt.% of NMP.

또한 합성된 PUFSG들의 고유점축각과 1.0wt.%의 PUFSG를 첨가한 PUFSG/PVC 혼합물(blend)로 이루어진 PVC필름 표면의 점축각(contact angle) 측정 결과를 각각 표 5-3-3에 나타내었다. PUFSG에 함유된 FA와 SiMA 농도는 반응에 사용된 dihydroxyl-terminated MAC로부터 산출되었다. PUFSG/PVC 혼합물로 이루어진 PVC필름 표면에서 측정된 점축각은 FA농도가 증가할수록 증가하였고, SiMA

농도가 증가할수록 접촉각이 감소되는 경향을 보이고 있다. 즉 FA 농도가 61~69 wt.%이고, SiMA가 사용되지 않은 PUFSG-1의 경우 극성용매인 물(H₂O)에 대한 고유접촉각이 116~117 도의 높은 값을 보이고 있으며, FA농도가 50~58 wt.%이고, SiMA의 농도가 10~12wt.%인 PUFSG-2의 경우는 물에 대한 고유접촉각이 115~116 도를 나타내고 있다. 또한 FA 농도가 39~45 wt.%이고, SiMA의 농도가 21~24wt.%로 증가된 PUFSG-3의 경우 물에 대한 고유접촉각이 110~115 도를 나타내고 있다. 그리고 같은 조건에서 분산용매인 MI(methylene iodide)에 대해서 측정된 고유접촉각도 PUFSG-1의 경우 96~98도를 나타내었고, PUFSG-2의 경우 95~98도를 나타내었으며, PUFSG-3의 경우도 93~95도를 나타내었다. 따라서, 합성된 PUFSG의 고유표면 접촉각은 과불소기를 갖는 불소 단량체인 FA의 농도가 증가할수록 증가하지만, 실리콘기를 갖는 공단량체인 SiMA의 첨가농도가 20~24wt.%까지 증가되어도 고유접촉각은 크게 변화되지 않는다. 그러나 각 공중합체별로 나타나는 고유접촉각의 차이는 과불소기(perfluoroalkyl)를 갖는 FA의 표면자유에너지가 약 6 dyne/cm의 값을 나타내며, 실리콘화합물인 SiMA의 표면자유에너지가 20~25 dyne/cm의 값을 보이는데서 기인된다고 할 수 있다.

또한, 합성된 PUFSG를 고분자수지인 PVC에 1.0wt.% 첨가하여 PUFSG/PVC 혼합물(blend)로부터 제조한 필름의 표면에서 PUFSG가 나타내는 접촉각을 조사하였다. 분석결과 PUFSG-1이 첨가된 경우 PUFSG-1/PVC 혼합물의 극성용매인 물(H₂O)에 대한 접촉각이 115~117도를 나타내었고, 분산용매인 MI에 대한 접촉각은 90~96도를 나타내었다. PUFSG-2가 첨가된 경우 PUFSG-2/PVC 혼합물의 물에 대한 접촉각이 114~116도를 나타내었고, MI에 대한 접촉각은 94~96도로 분석되었다. 그리고 PUFSG-3이 첨가된 경우 PUFSG-3/PVC 혼합물이 물에 대한 접촉각이 109~111도를 나타내었고, MI에 대한 접촉각은 90~94도로 분석되어 PUFSG에 함유된 SiMA의 농도증가에 따라 접촉각이 감소되는 경향을 보이고 있다. 그러나 측정된 접촉각들은 SiMA의 첨가농도 증가에도 불구하고 FA만을 사용하여 합성된 PUFSG-1과 큰 차이를 나타내지 않고 있다. 따라서 실리콘계 화합물인 SiMA가 일정량 첨가된 불소실리콘 그래프트 공중합체(PUFSG)의 표면개질특성은 불소고분자들이 나타내는 표면특성과 표면개질효과를 비교하여 볼 때 큰 차이가 없다. 또한 합성된 그래프트 공중합체

에 실리콘합물인 SiMA의 첨가에 따른 상용성과 혼화성등의 향상 뿐만 아니라 접착성과 투명성 등의 물성 향상 측면에서 유리한 것으로 분석되었다. 앞으로 불소실리콘 공중합체들의 응용이 기대된다.

표 5-3-3. 그래프트공중합체 및 PVC 혼합물의 접촉각

PUFSG	FA Content (wt.%)	SiMA Content (wt.%)	FA+SiMA Content (wt.%)	Contact Angle on PUFSG (deg.)		Contact Angle on PUFSG (1.0wt.)/PVC (deg.)	
				Water	MI	Water	MI
1-1	69.4	0	69.4	117.5	97.5	116.5	96.4
1-2	67.9	0	67.9	116.8	97.3	115.0	95.0
1-3	61.1	0	61.1	116.0	96.1	114.6	90.0
2-1	57.5	11.8	69.3	116.0	97.5	115.7	96.3
2-2	56.2	11.6	67.8	115.2	95.7	115.0	95.3
2-3	50.7	10.4	61.1	115.0	95.1	114.0	94.1
3-1	44.4	23.9	68.4	115.1	95.4	110.8	93.6
3-2	43.5	23.4	66.9	111.1	95.4	109.4	93.3
3-3	39.1	21.0	60.1	110.2	93.2	111.0	90.2

2) 그래프트공중합체 및 TDI의 FT-IR 분석

PUFSG 합성의 주단량체인 dihydroxyl-terminated MAC-1, MAC-2, MAC-3와 공단량체인 TDI(toluene 2,4-diisocyanate)의 몰비변화로부터 합성된 PUFSG(PUFSG-1, PUFSG-2, PUFSG-3)의 합성여부를 분석하였다. 합성된 PUFSG가 갖는 관능기들의 구조 및 합성여부를 확인하기 위해서 FT-IR분석을 수행하였다. 공단량체인 TDI의 FT-IR분석결과를 그림 5-3-4에 나타내었다. 그리고 TDI와 주단량체인 dihydroxyl-terminated MAC-1, MAC-2 및 MAC-3를 사용하여 반응몰비인

TDI/MAC가 2.0에서 합성된 (a) PUFSG-1, (b) PUFSG-2 및 (c) PUFSG-3의 FT-IR 분석결과를 그림 5-30에 각각 나타내었다. 그림 5-29에서는 그래프트 공중합반응의 공단량체인 TDI의 FT-IR분석결과로서 파장 $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 C-H(CH₂, CH₃)스트래칭이 나타나고 있다. 그리고 파장 $2200\sim 2300\text{ cm}^{-1}$ 부근에서는 isocyanate(NCO) 스트래칭이 강하게 나타나고 있으며, 파장 $1400\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 및 $680\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 부근에서는 TDI의 주쇄인 aromatic(C₆H₄) 스트래칭이 강하게 나타나고 있다. 그림 5-3-5에서는 주단량체인 dihydroxyl-terminated MAC-1, MAC-2 및 MAC-3 의 각각에 대한 TDI의 몰비변화에 따라 합성된 PUFSG의 FT-IR 분석결과를 나타내었다. 주단량체인 dihydroxyl-terminated MAC에서 유래된 관능기들의 주 peak가 (a) PUFSG-1, (b) PUFSG-2 및 (c) PUFSG-3에서 모두 함유하고 있음을 보여주고 있다. 특히 단량체인 SiMA가 함유되지 않은 FT-IR 스펙트럼 (a)에서는 dihydroxyl-terminated MAC에서 유래된 FA스트래칭만이 강하게 나타나고 있다. 그리고 파장 $3300\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 부근에서는 주단량체인 MAC와 공단량체인 TDI의 우레탄반응에서 기인된 우레탄기인 NHC=O 스트래칭이 강하게 나타나고 있다. 그러나 SiMA가 함유된 FT-IR 스펙트럼 (b) 및 (c)의 경우에는 (b)보다 SiMA농도가 큰 (c)에서 SiMA에서 유래된 SiC 및 SiO 스트래칭이 뚜렷하게 증가되고 있음을 알 수 있다. 또한 파장 $3300\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 부근에서는 주단량체인 MAC와 공단량체인 TDI의 우레탄반응에서 기인된 NHCO 스트래칭이 (a), (b) 및 (c) 모두에서 강하게 나타나고 있다. 또한 TDI에서 유래된 NCO 스트래칭은 파장 $2200\sim 2300\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 나타나지 않고 있다. 그러나 파장 $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 부근에서는 C-H(CH₂, CH₃) 스트래칭이 스펙트럼 (a), (b) 및 (c) 모두에서 잘 나타나 있으나, SiMA가 함유된 스펙트럼 (b) 및 (c)의 경우는 PUFSG-2 및 PUFSG-3에 함유된 SiMA의 농도가 증가할수록 강하게 나타나고 있다. 또한 파장 1740 cm^{-1} 부근에서는 주단량체인 FA와 SiMA에서 유래된 C=O 스트래칭과 파장 $1100\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 부근에서는 FA에서 유래된 C-F(CF₂, CF₃) 스트래칭이 FT-IR스펙트럼 (a), (b) 및 (c) 모두에서 강하게 나타나고 있다. 그리고 스펙트럼 (b) 및 (c)의 경우 파장 1100 cm^{-1} 및 850 cm^{-1} 부근에서는 모두 SiMA에서 유래된 SiC 및 SiO 스트래칭이 뚜렷하게 나타나고 있어 그래프트 공중합체(PUFSG)들이 잘 합성되었음을 알 수 있다.

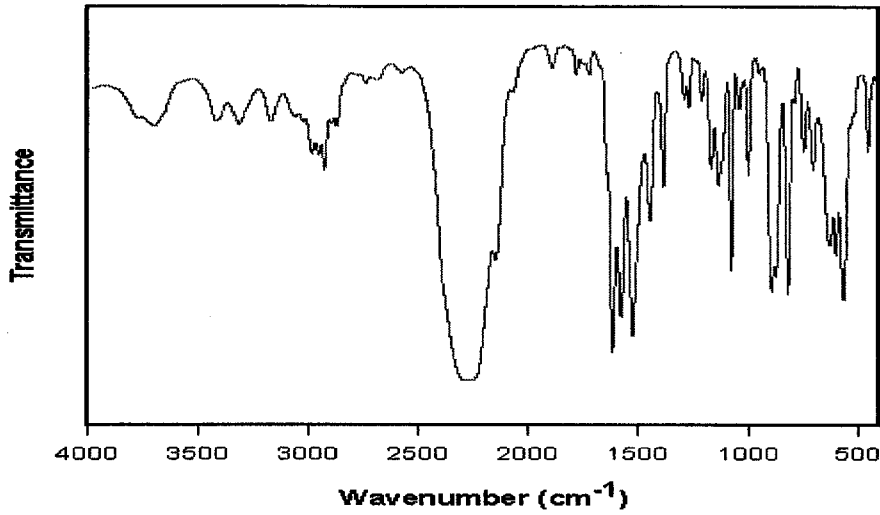


그림 5-3-4. TDI의 FT-IR 스펙트럼

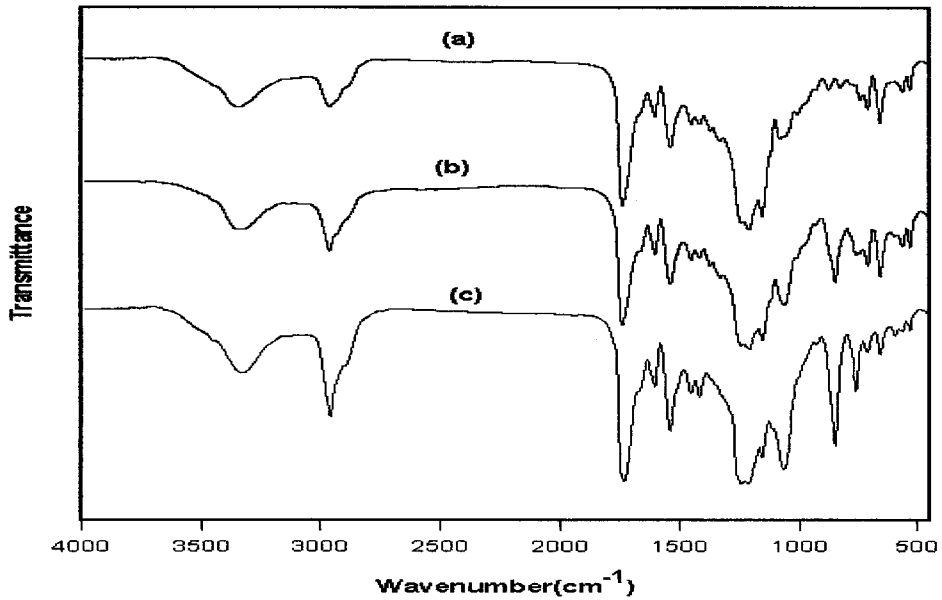


그림 5-3-5. 그래프트공중합체들의 FT-IR 스펙트럼
((a) PUFGS-1, (b) PUFGS-2, (c) PUFGS-3)

3) 그래프트공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 분석

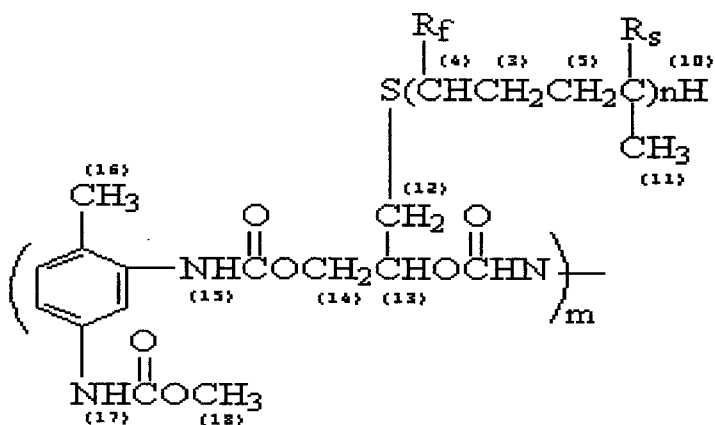
합성된 PUFSG의 합성여부 및 분자구조를 확인하기 위해서 프로톤(H)들의 함유여부를 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 통해서 수행하였다. 분석용 용매로는 TMS가 함유되지 않은 NMR용 클로로포름(CDCl_3)를 사용하였다. 합성된 PUFSG-3를 예로서 분석한 $^1\text{H-NMR}$ 분석결과를 그림 5-3-6에 각 프로톤기(H)들을 구체적으로 나타내었다. 합성된 PUFSG-3의 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 통해서 반응물인 MAC 및 TDI 단량체가 갖고 있는 각각의 관능기들의 프로톤 함유여부를 조사하였다. 합성된 PUFSG를 구성하는 단중합체들 중 dihydroxyl-terminated MAC는 그림 5-3-3에 나타나 있는 $^1\text{H-NMR}$ 분석결과와 비교함으로써 합성여부 및 구조를 확인할수 있다. 합성된 PUFSG-3의 $^1\text{H-NMR}$ 분석결과 MAC를 구성하고 있는 FA 및 SiMA에서 유래된 관능기들이 갖는 프로톤(H)들이 모두 함유되어 있다. 또한 반응의 공단량체인 TDI에서 유래된 관능기들이 갖는 프로톤들은 NHCOO (7.5~7.8 ppm), CNCH_3 (2.2~2.4 ppm), NHCOOCH_3 (6.8~7.2 ppm) 및 COOCH_3 (1.5~1.7 ppm)등이 모두 잘 나타나고 있다. 따라서 합성된 PUFSG는 $^1\text{H-NMR}$ 분석결과 두 단량체인 dihydroxyl-terminated MAC 및 TDI에서 유래된 각 프로톤들이 (1)~(18)까지 모두 나타나 있다.

4) 그래프트공중합체의 DSC분석

공중합체/PVC 혼합물(blend)에서 두 고분자가 상용성(compatibility) 및 혼화성(miscibility)이 좋은 경우 유리전이온도는 한 개의 T_g 만을 나타낸다. 따라서 합성된 그래프트 공중합체인 PUFSG-1, PUFSG-2 및 PUFSG-3의 고유 유리전이온도(T_g)를 DSC(differential scanning calorimetry)로 각각 분석하여 그림 5-3-7에 나타내었다.

분석결과 PUFSG들의 유리전이온도(glass transition temperature)는 단량체인 MAC의 종류에 따라 합성된 PUFSG-1인 (a)의 T_g 는 49.18°C 로 분석되었고, PUFSG-2인 (b)의 T_g 는 29.01°C , PUFSG-3인 (c)의 T_g 는 -3.95°C 로 각각 분석되었다. 이러한 T_g 의 변화는 PUFSG에 함유되어 있는 SiMA 함유량이 증가할수록 T_g 는 감소되는 경향을 나타내었다. 이와 같이 PUFSG의 T_g 변화는 dihydroxyl-terminated MAC 합성시 첨가된 공단량체인 SiMA의 함유농도와 PUFSG가 갖는 MAC의 농도차이에 따라 변화되는 것으로 추정되었다. 합성된 PUFSG는 SiMA농도가 증가할수록 실리콘

고분자의 특성인 상용성 및 혼화성이 증가하는 특성을 나타내는 것으로 판단되었다.



($\text{R}_f = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_8\text{F}_{17}$, $\text{R}_s = \text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$)

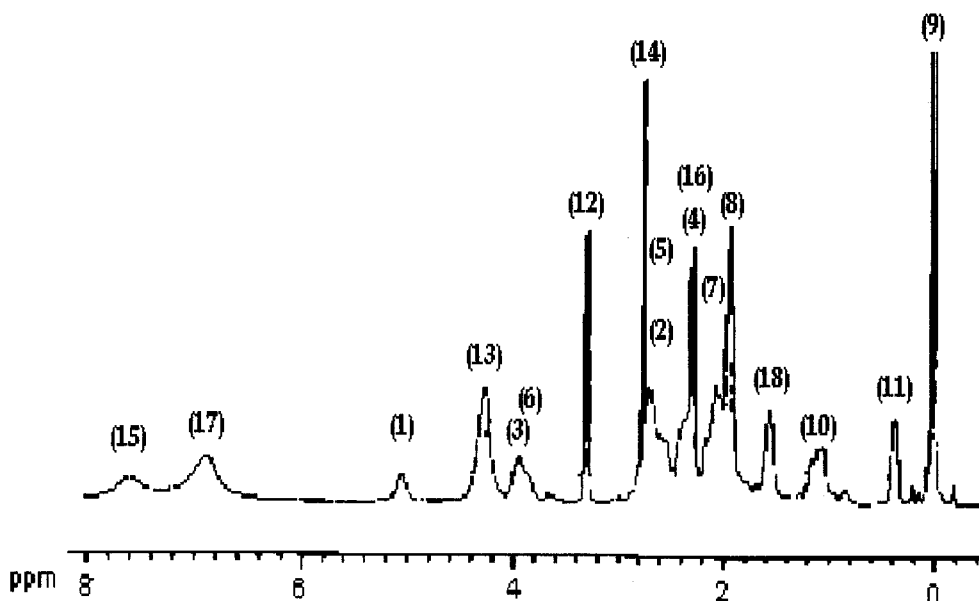


그림 5-3-6. 그래프트공중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼

또한 실리콘 고분자들이 불소 고분자들보다 일반적으로 유리전이온도가 낮기 때문에 불소고분자에 실리콘 함유량이 증가할수록 유리전이온도가 낮아진다는 것을 알 수 있다. 따라서 그래프트 공중합체에 실리콘기가 도입되면 불소공중합체의 단점인 상용성(compatibility) 및 혼화성(miscibility)의 문제를 개선할 수 있는 효과를 부여하는 것으로 분석되었다.

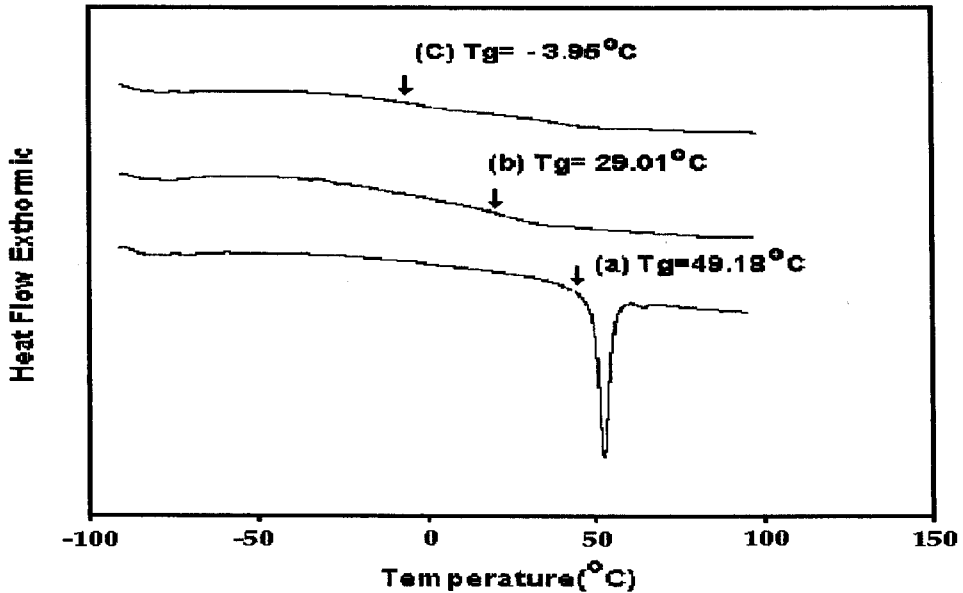


그림 5-3-7. 그래프트공중합체들의 DSC 스펙트럼 ((a) PUFSG-1, (b) PUFSG-2, (c) PUFSG-3).

2. 그래프트공중합체/PVC 혼합물의 물성분석

합성된 그래프트 공중합체(PUFSG)를 일정농도로 PVC수지에 첨가한 후 제조된 PUFSG/PVC 혼합물로 이루어진 PVC필름 표면의 표면개질효과를 조사하기 위해서 유리전이온도(T_g) 분석, XPS 분석 및 SEM 분석 등의 분석을 각각 수행하였다. 각각의 분석을 통해서 얻어진 결과를 이하에서 상세히 검토하였다.

가. 그래프트공중합체/PVC 혼합물의 DSC분석

합성된 PUFSG와 고분자수지인 PVC로 이루어진 혼합물의 유리전이온도를 분석하기 위해서 DSC분석을 수행하였다. PUFSG의 2.0wt.%를 PVC수지에 첨가하여 PUFSG/PVC 혼합물로 이루어진 PVC필름 표면의 유리전이온도(T_g)를 분석하였다. 그 예로 PUFSG-2와 PVC수지(중합도=1100, 분자량=69000)를 사용하여 PUFSG-2/PVC 혼합물중에 공중합체를 2.0wt% 첨가한 후 용매혼합(solvent blend)방법에 의해 필름을 제조하였다. PUFSG-2(2.0wt.)/PVC 혼합물로 만들어진 필름의 유리전이온도(T_g)를 DSC(differential scanning calorimetry)로 분석하여 그림 5-3-8에 나타내었다.

분석결과 PUFSG-2(2.0wt.)/PVC 혼합물의 유리전이온도(T_g)는 51.27°C로 분석되었다. 이미 앞장에서 PUFSG-2 고유의 T_g 는 29.01°C로 분석되었고, 문헌에서 조사된 PVC수지의 유리전이온도(T_g)는 약 97°C인 것으로 알려져 있어 두 혼합물의 유리전이온도는 PUFSG-2와 PVC의 중간온도를 나타내었다. 또한 PUFSG-2/PVC 혼합물의 유리전이온도는 51.29°C의 단일온도를 보여주고 있어 혼합된 PUFSG-2가 PVC와의 혼화성과 상용성은 좋은 것으로 평가되었다. 이것은 합성된 PUFSG-2에는 SiMA농도가 10~12wt.% 혼합된 그래프트 공중합체로서 PVC비닐수지에 첨가될 경우 SiMA 첨가에 따른 혼화성 및 상용성등의 물리적 특성이 증대되었기 때문으로 분석되었다.

나. 그래프트공중합체/PVC 혼합물의 XPS분석

합성된 PUFSG의 표면특성을 조사하기 위해서 PUFSG-2로 제조된 PUFSG-2/PVC 혼합물의 XPS분석을 수행하였다. 합성된 PUFSG-2는 PVC의 표면보다 낮은 표면자유에너지 즉 극소수성기인 불소가 및 실리콘기를 함유하고 있기 때문에 PUFSG-2가 첨가된 고분자의 경우 공기-고분자 계면에서 공기측의 배향성을 갖는다. 따라서 PUFSG의 표면배치성을 확인하기 위해서 PUFSG-2/PVC 혼합물에서 PUFSG-2를 2.0wt% 혼합한 후 전술한 제3장의 필름제조 방법에 의해 PVC필름을 제조하였다.

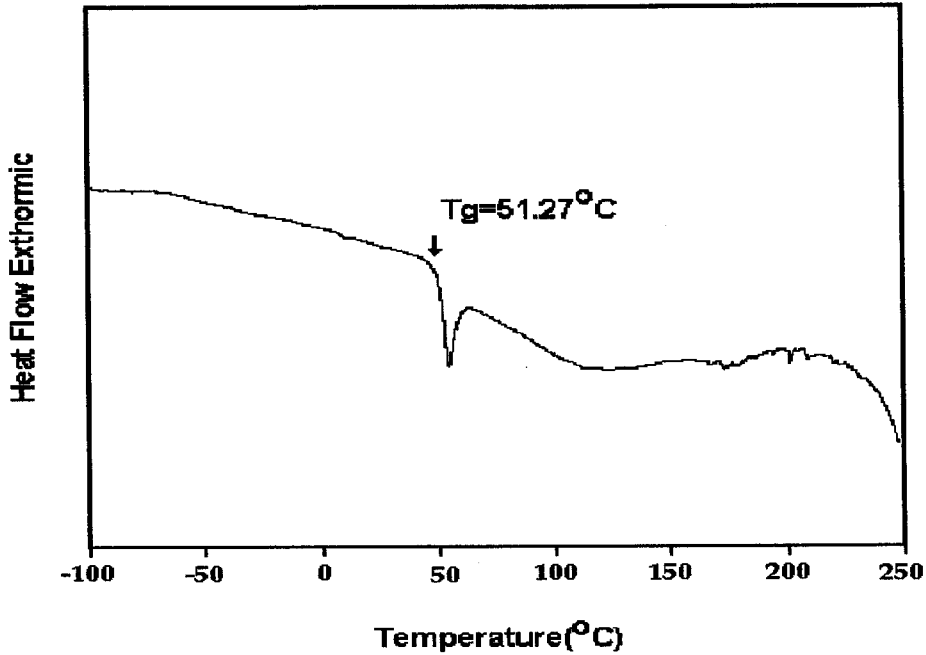


그림 5-3-8. 그래프트공중합체(2.0wt.)/PVC 혼합물의 DSC 스펙트럼

PVC필름표면에 분포되어 있는 주요 원소들의 표면배치상태를 발산각(takeoff angle) 변화에 따라 추적하였다. 일반적으로 XPS 분석에서 발산각이 커질수록 필름표면으로부터 내부쪽으로의 깊이를 나타낸다. PUFSG/PVC 혼합물의 표면에서 발산각을 5, 10, 20, 40, 60, 90°로 각각 변화시켜 발산각의 증가에 따라 필름표면에서부터 내부쪽으로 갈수록 분포되어 있는 원소들의 농도변화를 추적하여 그림 5-3-9에 나타내었다. 분석결과 PUFSG-2의 주성분인 과불소기를 나타내는 불소원소(F_{1s})의 농도는 발산각의 증가 즉 표면에서 내부쪽으로 갈수록 농도가 감소하고 있음을 알 수 있다. 그러나 주쇄 및 PVC에서 유래된 탄소원소(C_{1s})의 농도는 반대로 내부쪽으로 갈수록 농도가 증가되었다. 이러한 경향은 불소함유 관능기들이 PVC필름 표면의 공기층에 주로 배치되어 있기 때문으로 추정된다. 또한 공중합체의 주성분인 실리콘원소(Si_{2p})의 농도도 소량이지만 발산각 증가에 따라 감소되는 경향을 보이고 있다. 그러나 실리콘 관능기들은 과불소기와는 달리 표면과 내부쪽에 함께 배치되어 있는 것으로 이미 앞

장에서 추정되었다. 따라서 불소실리콘 그래프트 공중합체의 주요관능기인 과불소기 및 실리콘기는 극소수성을 나타내는 특성 때문에 주로 표면에 배치되어 있어 표면특성 및 표면개질 효과를 극대화시키는 것으로 추정되었다.

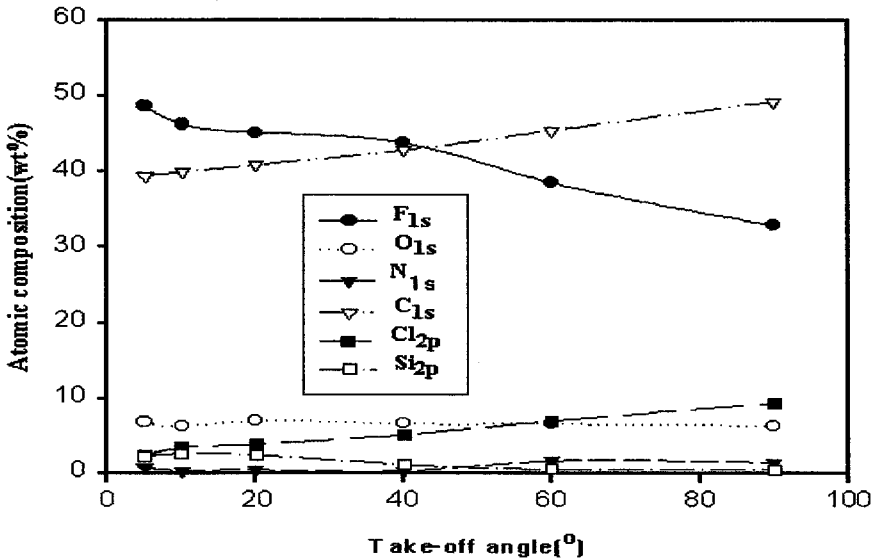


그림 5-3-9. 그래프트공중합체(2.0wt%)/PVC 혼합물의 XPS 분석

다. 그래프트공중합체/PVC 혼합물의 SEM분석

합성된 PUFSG를 PVC수지에 일정량 혼합하여 제조된 필름을 사용해서 PUFSG-2/PVC 혼합물의 표면과 단면을 SEM으로 관찰하였다. 그 예로 그래프트 공중합체인 PUFSG-2와 고분자의 혼합비는 PVC중량대비 5.0wt%의 PUFSG-2를 사용하였다. 용매인 THF에 PUFSG-2(5.0wt%)/PVC 혼합물을 용해시킨 후 필름제조장치에서 약 0.5mm두께의 필름을 제조하였다. 제조된 필름의 표면(surface)과 단면(transection)의 표면상태를 10,000 및 20,000 배율에서 촬영하고, 그 단면을 7,000배율에서 각각 SEM으로 관찰하여 그림 5-3-10에 나타내었다. SEM분석결과 PUFSG-2/PVC 혼합물의 표면을 측정 한 측정배율은 10,000배 및 20,000배에서 필름의 표면상태는 표면이 아주 균일함을 알 수 있다. 그러나, 측정배율이 20,000배에서는

10,000배의 경우와 비교하여 측정배율증가에 따라 표면이 약간 불균일한 것 같은 상태를 보여주고 있다. 또한 이들의 파단면을 7,000배에서 관찰한 결과 단면이 매우 균일함을 보이고 있어 고분자수지인 PVC와 공중합체는 혼화성과 상용성이 좋은 것으로 평가되었다. 일반적으로 불소수지가 타수지와의 상용성이 좋지 않은 것은 잘 알려진 사실이지만, 분자량이 작을수록 상용성은 증가하는 경향을 보인다. 따라서 분자량이 작은 올리고머(oligomer) 정도의 공그래프트 중합체들은 타 고분자와의 혼합시 상용성을 증대시키는 경향을 나타내는 것으로 추정되었다. 또한 PVC 고분자에 불소실리콘 그래프트 공중합체를 첨가하면 실리콘의 특성인 상용성 및 혼화성에 증진효과를 주는 것으로 판단되었다. 그리고 공중합체의 분자량의 최소화 즉 무게평균분자량(Mw)이 10,000이하이고, 수평균분자량(Mn)이 6,000이하를 갖는 불소실리콘 그래프트 공중합체들의 상용성과 혼화성은 실리콘기의 함유로 어느 정도 향상되는 것으로 판단되었다.

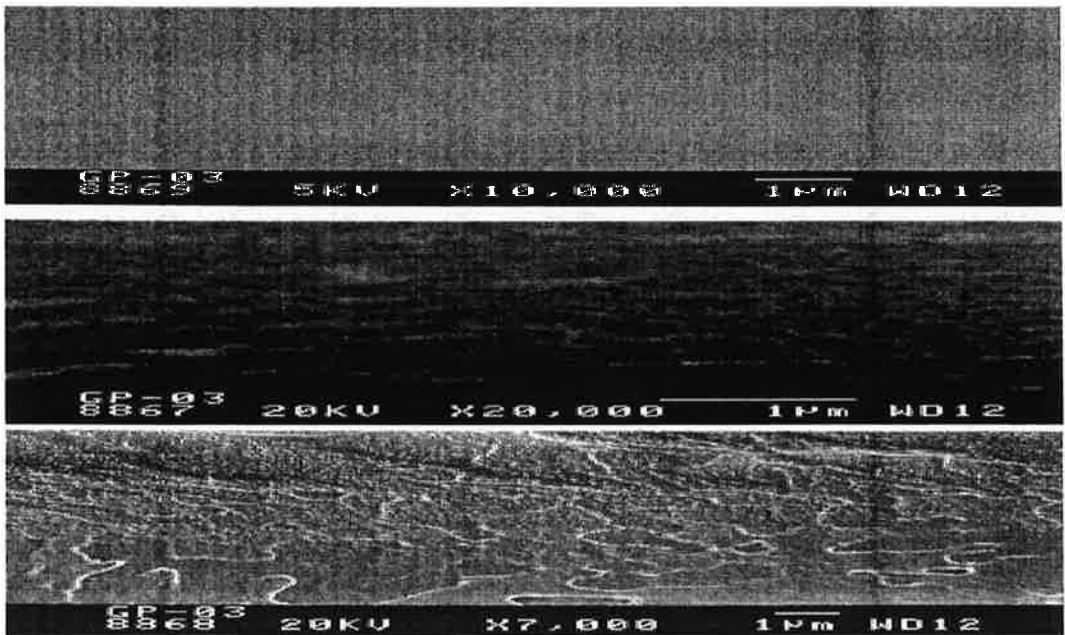


그림 5-3-10. 그래프트공중합체(2.0wt.)/PVC 혼합물의 표면상태
(표면 : X10,000, X20,000: 단면 : X7,000)

3. 그래프트공중합체의 표면자유에너지

합성된 그래프트 공중합체들인 PUFSG-1, PUFSG-2 및 PUFSG-3 각각의 첨가 농도변화에 따라 PVC필름표면에서 나타나는 PUFSG/PVC 혼합물의 표면자유에너지의 변화를 조사하였다. 합성된 공중합체인 PUFSG-1, PUFSG-2 및 PUFSG-3의 농도를 각각 0.3wt.%에서 2.0wt%까지 변화시켜 PVC수지에 첨가한 후 PUFSG/PVC 혼합물의 필름표면에서 공중합체의 농도변화에 따른 표면자유에너지의 변화를 조사하여 그림 5-3-11에 각각 나타내었다. 이때 PVC비닐수지에 첨가된 PUFSG의 첨가농도를 0.3wt%에서 2.0wt%까지 변화시켜 제3장에서 언급된 용매혼합방법으로 용해한후 용매캐스팅하여 PVC필름을 제조하였다.

분석결과 PVC필름 표면에서의 표면자유에너지를 조사한 결과 공중합체의 첨가농도가 증가할수록 2.0wt%까지 표면자유에너지가 감소하고 있음을 알 수 있다. 또한 PUFSG/PVC 혼합계에서 PVC에 대한 공중합체의 첨가농도가 1.0wt%까지는 거의 직선적으로 표면자유에너지가 감소되고 있으나, 그 이상의 농도인 2.0wt%까지는 표면자유에너지의 감소속도가 둔화되는 경향을 보이고 있다. 또한 PVC비닐수지에 PUFSG 공중합체의 첨가농도는 표면자유에너지가 15 dynes/cm 이하를 나타내는 약 1.0wt%정도가 최적농도인 것으로 추정되었다. 따라서 합성된 PUFSG 그래프트 공중합체들을 표면개질 첨가제로서 사용할 경우 PVC 필름의 표면자유에너지를 크게 낮출 수 있어 표면개질효과가 큰 것으로 평가되었다. 따라서 농업용 하우스필름으로 사용되고 있는 PVC필름의 표면자유에너지가 39-40 dyne/cm이고, PE필름이 30-31 dyne/cm인 점을 감안할 때 불소실리콘 그래프트 공중합체(PUFSG)를 첨가제로 사용할 경우 표면자유에너지를 15dyne/cm 이하로 조절할 수 있어 앞으로 이 분야의 응용이 기대되었다.

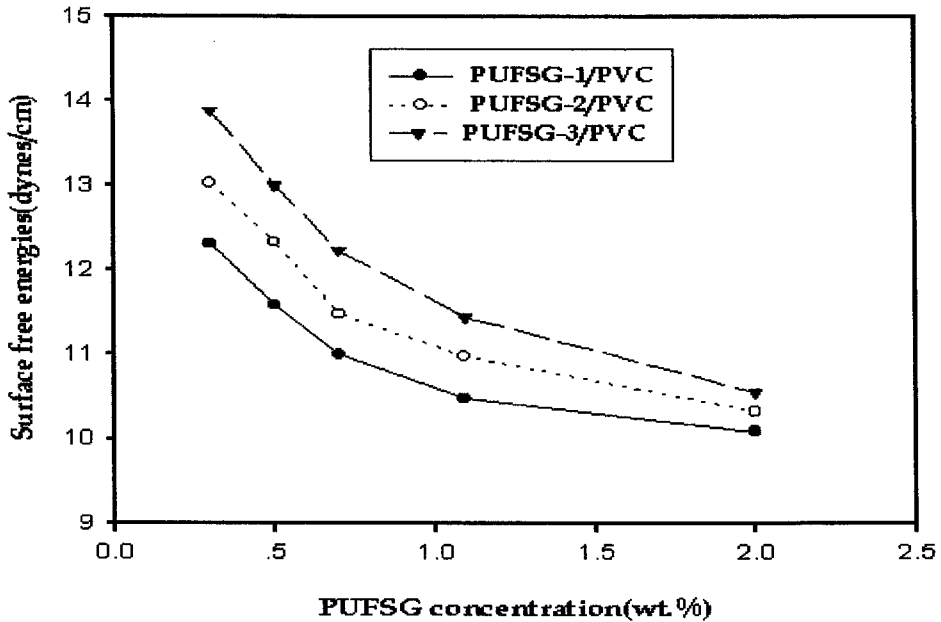


그림 5-3-11. 그래프트공중합체/PVC 혼합물의 표면자유에너지

4. 그래프트공중합체의 표면개질효과

PUFSG합성의 주 단량체로서 불소화합물인 FA의 농도 즉 불소농도변화에 따라 합성된 PUFSG 공중합체들과 PVC에 1.0wt.% 첨가된 PUFSG/PVC 혼합물의 표면 자유에너지의 상관관계를 각각 조사하여 그림 5-3-12에 나타내었다. 합성된 PUFSG 공중합체들의 고유표면자유에너지는 FA농도가 40~70wt.%의 범위에서 9.5~11.5 dyne/cm을 보이고 있다. 그러나 PVC수지에 PUFSG의 1.0wt.%가 첨가된 PUFSG/PVC 혼합물의 표면자유에너지는 같은 FA농도 범위에서 10.5~12.0 dyne/cm을 보여주고 있다. 또한 PUFSG 공중합체 및 PUFSG/PVC 혼합물의 표면자유에너지는 FA 농도증가에 대하여 거의 직선적으로 감소되고 있음을 알 수 있다. 그리고 PUFSG의 고유표면자유에너지와 PUFSG/PVC혼합물의 표면자유에너지의 값은 큰 차이가 없다. 이것은 PVC수지에 첨가된 PUFSG들이 혼합물에서 주로 표면배치성을 나

타내기 때문에 소량 첨가시에도 표면개질효과를 충분히 나타낼수 있는 것으로 평가되었다. 이러한 표면자유에너지의 변화는 PUFSG의 첨가농도에 따라 형성된 PVC필름의 표면에 과불소기인 FA에서 유래된 R_f 기가 주로 배치되어 있기 때문이다. 이와 같은 사실은 과불소기인 R_f 기($CO_2C_2H_4C_8F_{17}$)는 공기-고분자계에서 표면배향성을 갖기 때문에 필름표면에 주로 분포되어 있다는 것을 이미 앞장에서 확인된바 있다. 또한 과불소기인 R_f 기는 표면자유에너지가 6 dynes/cm 이하로 매우 낮은 값을 보이며 실리콘 함유기들이 22~25 dynes/cm 의 값을 보이는 것과 비교할 때 표면자유에너지는 주로 FA의 농도에 크게 영향을 받는 것으로 조사되었고, 실리콘기인 R_s 기는 그래프트 공중합체와 PVC의 혼합물의 접착성, 상용성, 혼화성 및 투명성 등의 물성을 향상시키는 작용을 하는 것으로 분석되었다.

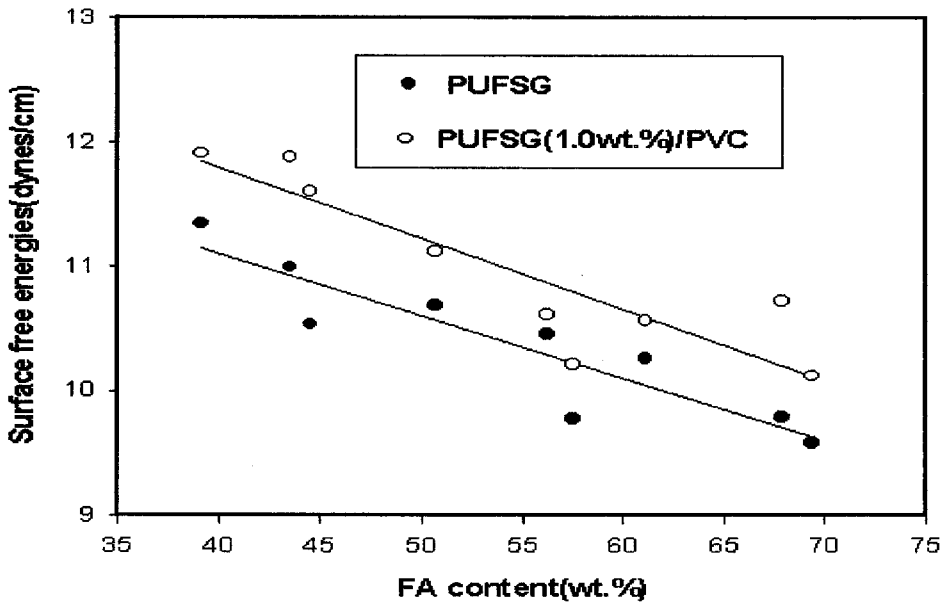


그림 5-3-12. 그래프트공중합체의 표면개질효과

제4절 하우스필름의 표면개질효과

1. 하우스필름 외표면의 내오염성 효과

기존에 사용되고 있는 비닐하우스용 필름의 사용환경은 대부분 토양분진이 많은 농촌의 논·밭에서 사용되고 있다. 이와 같이 비닐하우스의 사용 특성상 외표면이 장기간 노천에 노출되면 오염이 일어나기 쉽다. 이러한 외 표면의 오염은 작물의 생장에 반드시 필요한 태양광선의 투과율을 저하시켜 농작물의 성장을 저해하게 된다. 따라서 필름표면의 내오염성 증진을 통한 양호한 방오성(또는 방진성)의 확보는 작물의 생장에 꼭 필요한 광선투과율을 유지시켜 탄소동화작용을 활발하게 할 수 있는 장기지속성의 방오성 필름의 개발이 중요하다. 따라서 본 연구에서 개발된 공중합체를 PE필름에 첨가하여 첨가전후에서 나타나는 비닐하우스 외부의 내오염성 증진효과를 그림 5-4-1에 나타내었다. 그림에서 (a)의 경우는 불소계 공중합체가 첨가되지 않은 상태의 PE비닐하우스 외부의 환경으로서 외표면에 오염물이 부착한 상태를 나타낸다. 그러나 (b)의 경우는 공중합체가 첨가된 상태의 PE비닐하우스 외부의 환경으로서 외표면에 오염물의 부착이 없어 광 투과율이 매우 좋다. 이와 같이 비닐하우스에 공중합체(방오제)의 첨가효과는 매우 크고 농작물의 발육생장에 중요한 환경이 되고 있다. 따라서 비닐하우스 필름 외부의 오염물의 부착을 방지할 수 있는 특성을 갖는 불소계 방오제의 개발은 하우스에 의한 특수재배에 있어 매우 중요하다.

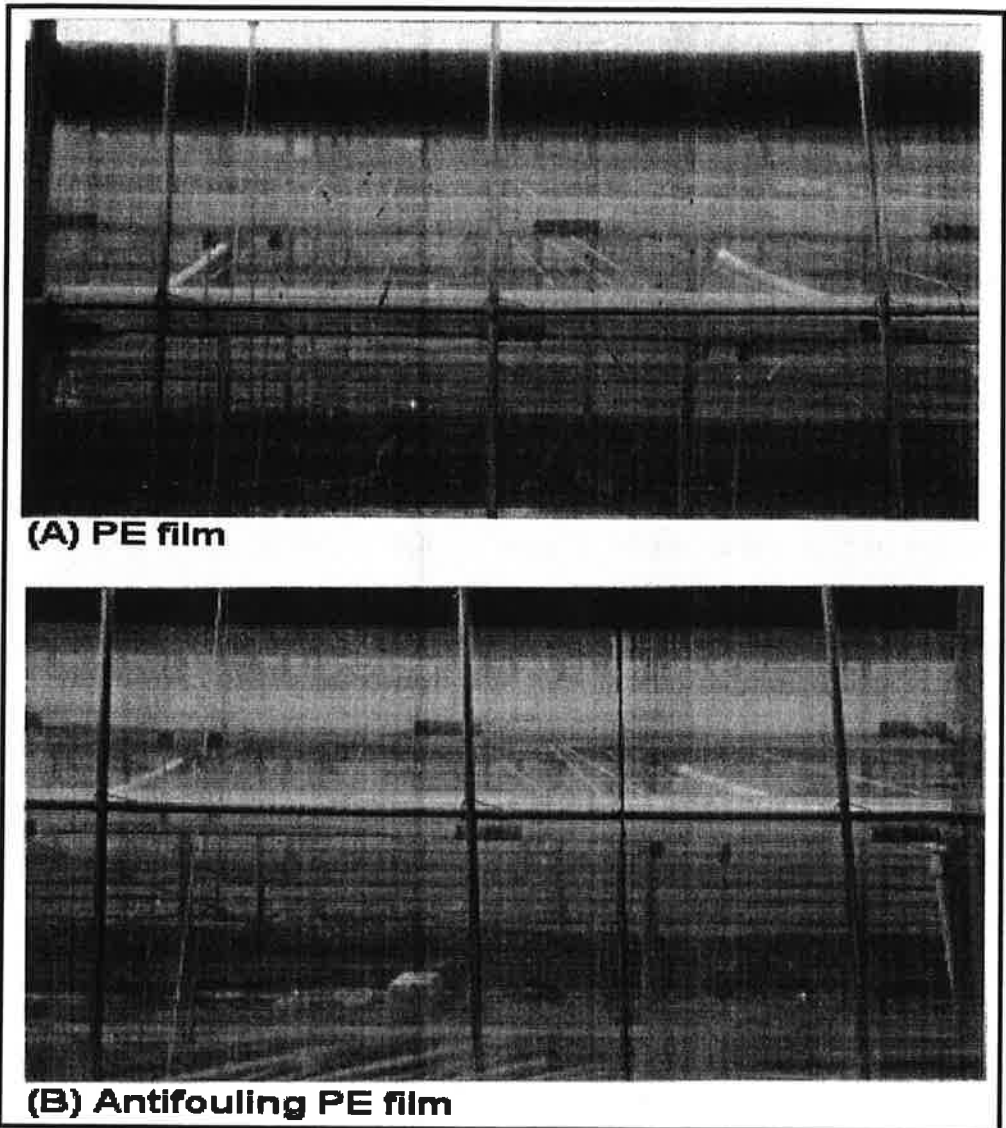
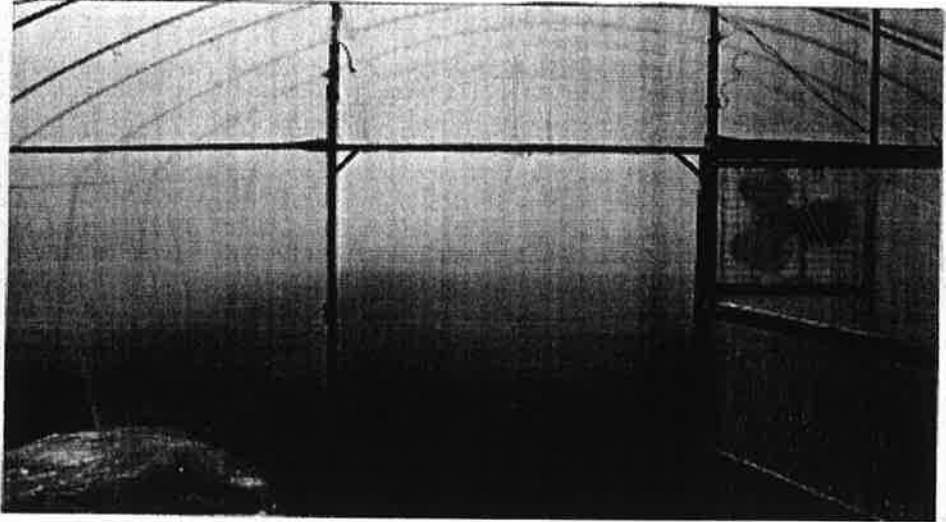


그림 5-4-1. 공중합체(방오제) 첨가(1.0wt.%) 전후의 비닐하우스 필름의
내오염성 증진효과((a) 방오제를 첨가하지 않은 경우, (b)
방오제를 첨가한 경우).

2. 하우스필름 내표면의 방무성 효과

시설재배용 하우스필름의 대기와 하우스내부의 온도차이가 큰 동절기의 경우 농업용 하우스 PE필름에 불소계 공중합체인 방무제(anti-fogging agent)의 첨가 전후에서 나타나는 비닐하우스내부의 무 발생의 현상을 그림 5-4-2에 나타내었다. 그림에서 (a)의 경우는 불소계 공중합체가 첨가되지 않은 상태의 PE비닐하우스 내부의 환경으로서 안개(무)의 발생이 심하다. 그러나 (b)의 경우는 공중합체가 첨가된 상태의 PE비닐하우스 내부의 환경으로서 안개의 발생이 거의 없고 투명한 내부환경을 유지할 수 있어 광 투과율이 매우 좋다. 이와 같이 비닐하우스에 공중합체(방무제)의 첨가효과는 매우 크고 농작물의 발육생장에 중요한 환경이 되고 있다. 따라서 비닐하우스 필름내부의 수분에 의해 생성된 안개를 필름내부 표면에 흡수시켜 구름성을 제거하는 특성을 갖는 불소계 방무제의 개발은 하우스에 의한 특수재배에 있어 매우 중요하다.

(a)



(b)

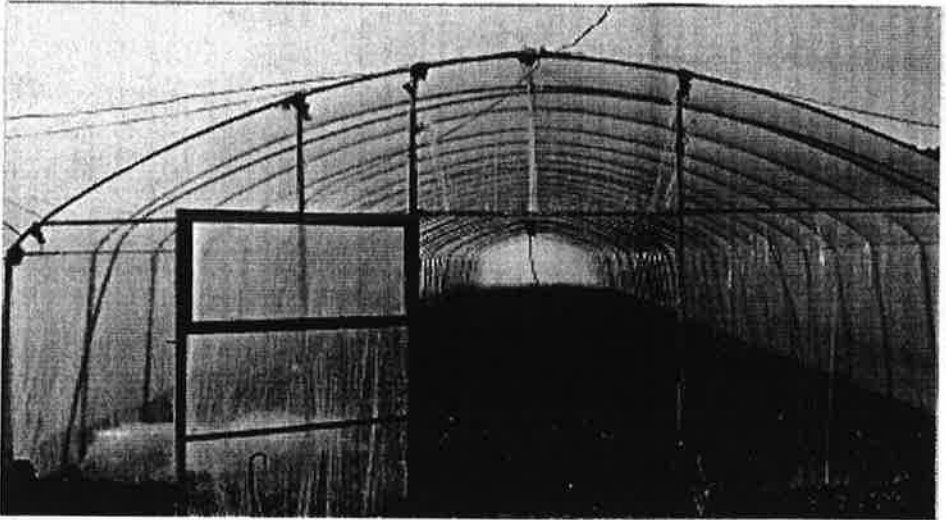


그림 5-4-2. 공중합체(방무제) 첨가(1.0wt.%) 전후의 비닐하우스 필름의 방무성 효과((a) 방무제를 첨가하지 않은 경우, (b) 방무제를 첨가한 경우).

제 6 장 결 론

본 연구에서는 과불소기와 실리콘기를 함유하는 불소실리콘 랜덤공중합체, 블록공중합체 및 그래프트공중합체를 각각 합성하여 그 표면특성을 평가하고 고분자인 PVC 수지에 첨가하여 고분자용 표면개질제로의 활용가능성을 검토하였다.

불소실리콘 랜덤공중합체로는 PFA-r-PSiMA, PFA-r-PVTMS 및 PFA-r-PVTES를 합성하였으며 이들의 고유표면자유에너지는 9~14dynes/cm의 범위의 값을 나타내었다. 이들 중에서 PFA-r-PSiMA 공중합체의 소수성이 가장 낮은 것으로 분석되었다. 이는 SiMA가 가장 많은 실리콘기를 함유하고 있고 PFA-r-PSiMA의 실리콘기 측쇄가 PFA-r-PVTMS 및 PFA-r-PVTES의 측쇄에 비하여 더 길기 때문인 것으로 해석된다. PVC에 PFA-r-PSiMA 공중합체를 1.0wt.%를 첨가하여 PVC의 표면자유에너지를 39 dynes/cm에서 10.4 dynes/cm로 낮출 수 있다. 따라서 표면개질 효과만을 고려할 때 PFA-r-PSiMA의 최적 첨가농도는 1.0wt.% 정도인 것으로 분석되었다. 그리고 표면개질 효과와 상용성만을 고려할 때 PFA-r-PSiMA의 분자량은 4,000~10,000의 범위가 적합할 것으로 판단된다.

불소실리콘 블록공중합체의 표면자유에너지는 실리콘기의 함량보다는 과불소기의 함량에 직접적으로 연관되어 있다. 블록공중합체는 FA 함량에 따라 약 9.7~13.0 dynes/cm의 고유표면자유에너지를 보인다. FA 함량이 가장 큰 61.8wt.%를 함유한 블록공중합체의 고유표면자유에너지가 약 9.7dynes/cm이다. 블록공중합체를 2.0wt.% 함유하는 PVC의 표면자유에너지는 10.6~14.0 dynes/cm로 측정되었는데, 블록공중합체의 고유표면에너지와 거의 같은 값이다. 따라서 소량(1.0wt.%)의 블록공중합체를 첨가하여 PVC(39dynes/cm) 표면의 표면자유에너지를 크게 낮출 수 있었다.

불소실리콘 그래프트공중합체의 고유표면자유에너지는 9~12 dynes/cm로 FA 함량의 증가에 따라 증가하지만, SiMA 함량에는 큰 영향을 받지 않는다. 그래프트공중합체의 표면자유에너지는 과불소기가 공존하는 경우에는 실리콘기를 갖는 SiMA의 함량에는 큰 영향을 받지 않는다. FA로부터 유래된 과불소기(R_f)가 SiMA로부터 유래된 실리콘기(R_s)보다 공기-고분자 계면의 최외각 층으로 더욱 잘 표면이행성을 갖기

때문에 주로 과불소기가 그래프트공중합체의 표면자유에너지를 결정한다. 또한 PVC에 첨가한 그래프트공중합체의 농도(2.0wt.% 이하)가 아주 낮은 농도임에도 불구하고 그래프트공중합체/PVC 혼합물로 이루어진 PVC표면의 표면자유에너지는 10~14 dynes/cm를 보인다.

본 연구에서 합성된 공중합체들은 소량 첨가시에도 표면개질특성이 우수하였는데, 이것은 대부분의 공중합체에 함유된 과불소기가 PVC-공기 계면에서 최외각 표면으로 표면이행성을 갖기 때문에 고분자표면에서 높은 표면배향성을 나타내는 것으로 추정된다. 이러한 공중합체들중 그래프트공중합체에 함유된 과불소기의 표면배향성이 블록공중합체 및 랜덤공중합체의 과불소기에 비하여 표면배향성이 우수한 것으로 조사되었다. 그래프트공중합체 다음으로 우수한 표면특성을 나타내는 것은 블록공중합체이다. 이와 같이 불소계 표면개질제의 표면특성은 FA 함량에 가장 큰 영향을 받지만, 표면개질제의 분자구조에도 영향을 받는다고 할 수 있다. 따라서, 적합한 표면개질제의 설계에 있어서는 FA 함량과 공중합체의 종류도 중요하게 검토하여야 할 것이다.

제 7 장 참고문헌

1. Pierce, O. R., Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 10, 3rd Ed, pp. 829-830, John Wiley & Sons, New York (1980).
2. ふっ素樹脂 핸드ブック, 里川孝臣編, 日刊工業新聞社, 1990.
3. 石川延男, 弗素化合物の最先端應用技術, pp. 246-257 CMC, 東京 (1981).
4. 工業材料, 제37권, 제6호, p97-102 (1989).
5. シリコンとその應用, 東芝シリコン(株), 1989.
6. Hare, E. F., Shafrin, E. G. and Zisman, W. A., Properties of films of absorbed fluorinated acids, *J. Phys. Chem.*, vol. 58, pp. 236-239 (1954).
7. Cottington, R. L., Shafrin, E. G. and Zisman, W. A., Physical properties of monolayers at the solid/air interface, *J. Phys. Chem.*, vol. 62, pp. 513-518 (1958).
8. Shafrin, E. G. and Zisman, W. A., Effect of progressive fluorination of a fatty acid on the wettability of its adsorbed monolayer, *J. Phys. Chem.*, vol. 66, pp. 740-748 (1962).
9. Bennett, M. K. and Zisman, W. A., Wetting properties of acrylic and methacrylic polymers containing fluorinated side chains, *J. Phys. Chem.*, vol. 66, pp. 1207-1208 (1962).
10. Bennett, M. K. and Zisman, W. A., Surface chemical properties of highly fluorinated polymers, *ACS Symp. Ser.*, vol. 8, pp. 199-211 (1974).
11. Roitman, J. N. and Pittman, A. G., Wetting properties of acrylic polymers containing perfluoro-t-butyl side chains, *J. Polym. Sci., Part C*, vol. 10, pp. 499-503 (1972).
12. Pittman, A. G. Sharp, D. L. and Ludwig, B. A., Polymers derived from fluoroketones. II. Wetting properties of fluoroalkyl acrylates and methacrylates,

- J. Polym. Sci. Part A-1*, vol. 6, pp. 1729-1740 (1968).
13. Van Krevelen, D. W., *Properties of Polymers*, 3rd Ed, pp. 233, 71-88, Elsevier, New York (1990).
 14. 일본특허, 평2-310046, 1990. Si
 15. 達春美, 撥水撥油性共重合體およその 製造法, JP 61-291676 (1986).
 16. 達春美, 撥水撥油劑, JP 61-291677 (1987).
 17. 達春美, 撥水撥油劑, JP 59-33380 (1984).
 18. Jarvis, N. L., Fox, R. B. and Zisman, W. A., Surface activity at organic liquid-air interfaces, V. The effect of partially fluorinated additives on the wettability of solid polymers, *ACS Ser.*, pp. 317-331 (1964).
 19. Langsan, M. and Mantell, G. J., Critical surface tension of blends of thermosetting fluorochemical methacrylate polymers with thermosetting hydrocarbon acrylate polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 19, pp. 2235-2242 (1975).
 20. Phillips, R. W. and Dettre, R. H., Application of ESCA and contact angle measurements to studies of surface activity in a fluoropolymer mixture, *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 56, pp. 251-254 (1976).
 21. Bennett, M. K., Oligomeric fluorinated additives as surface modifiers for solid polymers, *Poly. Eng. Sci.*, vol. 17, pp. 450-455 (1977).
 22. In-Jun Park, Soo-Bok Lee, Chang-Kyun Choi, and Kang-Je Kim, *J. Colloid and Interface Science* 181, 284-288(1996).
 23. Oshibe, Y., Ishigaki, H. Ohmura, T. and Yamamoto, T. , Surface properties of fluorine-containing block copolymers, *高分子論文集*, vol. 46, No. 2, pp. 89-87 (1989).
 24. Oshibe, Y., Ishigaki, H. Ohmura, T. and Yamamoto, T. , Preparation of fluorine-containing block copolymers and their solubility characteristics, *高分子論文集*, vol. 46, No. 2, pp. 81-94 (1989).
 25. Kasemura , T., Oshibe, Y. , Uozumi, H. , Kawai, S. , Yamda, Y. , Ohmura, H.

- and Yamamoto, T., Surface modification of epoxy resin with fluorine-containing methacrylic ester copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 47, pp. 2207-2216 (1993).
26. Ito, K., Usami, N. and Yamashita, Y., Synthesis of methyl methacrylate-stearyl methacrylate graft copolymers and characterization by inverse gas chromatography, *Macromolecules*, vol. 13, pp. 216 (1980).
27. Chujo, Y., Hiraiwa, A., Kobayashi, H. and Yamashita, Y., Synthesis of fluorine-containing graft copolyamides by using condensation-type macromonomers, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, vol. 26, pp. 2991-2996 (1988).
28. Yamoka, T. and Tsunoda, T., Synthesis of photocrosslinkable fluorinated polymers and the surface chemical analysis, *American Chemical Society, Div. of Polymeric Material Sci. Eng.*, vol. 46, pp. 340-343 (1981).
29. 일본특허, 특개평 7-53747, 1995.
30. 일본특허, 특개평 7-252447, 1995
31. 일본특허, 소62-19453, 1987.
32. 일본특허, 소62-170343, 1987.
33. 일본특허, 소63-162761, 1988.
34. 일본특허, 소64-43535, 1989.
35. 일본특허, 평2-242808, 1990.
36. 일본특허, 평3-162439, 1991.
37. 일본특허, 평3-180334, 1991.
38. 일본특허, 소64-147, 1989

부 록

본 연구과제를 수행하여 얻어진 연구결과를 특허출원하고 국내·외 기술잡지에 투고하여 얻어진 결과들은 다음과 같다.

1. 제조방법에 관한 특허출원

- 특허제목 : 불소-실리콘계 올리고머형 방부제
- 특허번호 : 특허 제 0270408 호
- 출 원 일 : 1998년 7월 30일

2. 국내·외 투고 및 발표논문 현황

1) 국내논문

- ① Dong-Kwon Kim, Soo-Bok Lee, and Young-Woo Nam, "Surface Properties of Fluorosilicone Copolymers Having Perfluoroalkyl and Silicone-containing side Chains and Their Surface Modification Effects", The 8th Congress of Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering(APCChE 99), the Swiss Grand Hotel, Seoul, Korea, August 16~19 (1999).
- ② Dong-Kwon Kim, In-Jun Park, Young-Kok Choi, Soo-Bok Lee, and Joungh-Hun Kim "Properties of Fluorosilicone Copolymers and Surface Modification Effects" The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, 한국공업화학회 춘계학술발표회, May, 12~13 (2000).
- ③ Dong-Kwon Kim, Soo-Bok Lee, In-Jun Park, and Young-Woo Nam "Surface Modification Properties of Several Fluorosilicone Copolymers" The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, 한국공업화학회 추계학술발표회, November, 3~4 (2000).

2) 국외논문

- ① Dong-Kwon Kim, Soo-Bok Lee, and Kap-Soo Doh, "Surface properties of Fluorosilicone copolymers and their Surface Modification Effects on PVC

- film”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 205, 417-422 (1998)
- ② Dong-Kwon Kim, Soo-Bok Lee, and Young-Woo Nam, “Surface Properties of Fluorosilicone Copolymers Having Perfluoroalkyl and Silicone-containing side Chains and Their Surface Modification Effects”, *The Korean Institute of Chemical Engineers* 2(8), 1401-1404 (1999)
- ③ Dong-Kwon Kim, Soo-Bok Lee, Kap-Soo Doh, and Young-Woo Nam, “Synthesis of Block Copolymers Having Perfluoroalkyl and Silicone-Containing side chains using Diazo Macroinitiator and Their Surface Properties”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 74, 1917-1926 (1999).
- ④ Dong-Kwon Kim, Soo-Bok Lee, Kap-Soo Doh, and Young-Woo Nam, “Synthesis of Urethane Graft Copolymers Having Perfluoroalkyl and Silicone-Containing side chains and Their Surface Properties”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 74, 2029-2038 (1999).
- ⑤ Dong-Kwon Kim, In-Joon Park, and Soo-Bok Lee, “Effects of Surface Modification and Properties of Agricultural PVC Film using Fluorosilicone Copolymer”, *Journal of Fluorine chemistry*, the 2nd International Conference, CTAF’97(Chemistry, Technology and Applications of Fluorocompounds), St. Petersburg, Russia, September, 23-26 (1997).
- ⑥ Dong-Kwon Kim, In-Jun Park, Young-Kok Choi, Soo-Bok Lee, “Surface Properties of Urethane Graft Copolymers Having Perfluoroalkyl and Silicone-containing side Chains”, 5th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 1(5) 1999, France.
- ⑦ D. K. Kim, S. B. Lee, I. J. Park, J. H. Kim, and Y. K. Choi, “Surface Properties and Surface Modification Effects of Fluorosilicone Copolymers” 16th International Symposium, FLUORINE CHEMISTRY, University of Durham, 16-21 July, 2000, UK.
- ⑧ D. K. Kim, S. B. Lee, I. J. Park, J. H. Kim, and Y. K. Choi, “Syntheses of Fluorosilicone Copolymers and Their Surface Modification Properties” 16th International Symposium, FLUORINE CHEMISTRY, University of Durham, 16-21 July, 2000, UK.
- ⑨ D. K. Kim, I. J. Park, J. H. Kim, Y. K. Choi, and S. B. Lee “Surface

Properties of Fluorine-, and Silicone-Containing Graft Copolymers” 16th International Symposium, FLUORINE CHEMISTRY, University of Durham, 16-21 July, 2000, UK.

주 의

1. 이 보고서는 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.